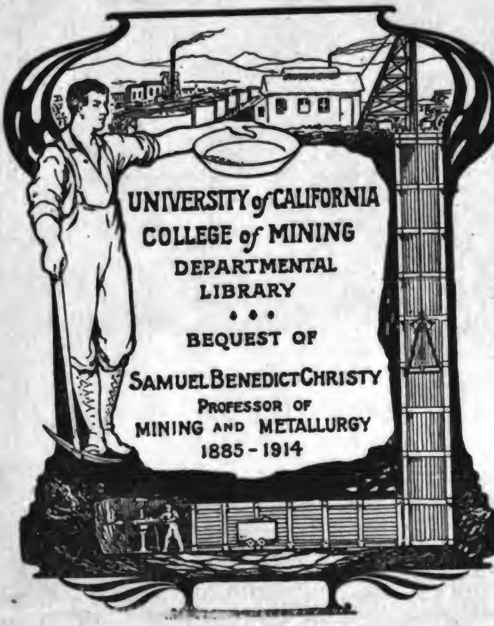
Handbuch der analytischen Chemie: Bd. Quantitative Analyse

Heinrich Rose, R. Finkener

Digitized by Google


UNIVERSITY of CALIFORNIA
COLLEGE of MINING
DEPARTMENTAL
LIBRARY
BEQUEST OF
SAMUEL BENEDICT CHRISTY
PROFESSOR OF
MINING AND METALLURGY
1885-1914

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C. B. CH...

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

HEINRICH ROSE.

SECHSTE AUFLAGE.

NACH DEM TODE DES VERFASSERS VOLLENDET

VON

R. FINKENER.

ZWEITER BAND.
QUANTITATIVE ANALYSE.

LEIPZIG 1871.
COMMISSIONS-VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

QD75
R6
1867
V.2
MINING DEPT.

Digitized by Google

Vorwort.

Nach dem Tode von Heinrich Rose damit betraut, die Herausgabe der vorliegenden sechsten Ausgabe des „Handbuch's der analytischen Chemie" fortzusetzen, habe ich mich bestrebt, diese ehrenvolle Aufgabe in dem Sinne des verstorbenen Verfassers, meines verehrten Lehrers, auszuführen. Es stellten sich mir dadurch mannigfache Untersuchungen als nothwendig heraus, besonders zahlreich bei der Bearbeitung der zweiten Hälfte des zweiten Bandes, deren Ausführung die Vollendung der Ausgabe bis jetzt verzögert hat, länger, als anfangs gemuthmaſst werden konnte.

Berlin, im Mai 1871.

R. Finkener.

303254

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnifs.

Digitized by Google

Digitized by Google

Der zweite Band dieses Werks enthält die Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, dafs die Metalle, deren Oxyde Basen bilden, den Anfang machen, und dafs dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist blofs die quantitative Bestimmung des Kaliums beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium aber nicht nur die des Natriums, sondern es sind hierbei auch die Methoden aufgeführt, nach welchen dasselbe vom Kalium quantitativ getrennt wird. So findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, worauf sodann hintereinander die Methoden folgen, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden können. Bei dieser Anordnung wird man ohne viele Schwierigkeiten sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht. Das Auffinden wird noch mehr durch ein Register erleichtert, welches diesem Bande zugefügt ist.

I. Kalium.

Bestimmung des Kaliums und des Kalis. — In den meisten Fällen wird das Kali in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von keiner andern Base zu trennen ist, als schwefelsaures Kali oder als Chlorkalium bestimmt, nur in seltenen Fällen als salpetersaures oder als kohlensaures Kali.

Bestimmung des Kalis als schwefelsaures Kali. — Ist das Kali als schwefelsaures in einer Lösung enthalten, so dampft man

Digitized by Google

diese bei gelinder Hitze, zuletzt im Wasserbade, bis zur Trocknifs ab. Erhitzt man das abgedampfte Salz stärker, so pflegt es stark zu decrepitiren. Man vermeidet einen Verlust, wenn man das Abgedampfte längere Zeit einer Hitze aussetzt, welche den Kochpunkt des Wassers um etwas übersteigt; darauf wird es im bedeckten Tiegel bis zum Glühen erhitzt.

War in der Lösung ein Ueberschufs von Schwefelsäure, so decrepitirt die bis zur Trocknifs abgedampfte Masse, die aus saurem schwefelsaurem Kali besteht, bei stärkerem Erhitzen nicht, verliert aber beim Glühen den Ueberschufs der Schwefelsäure schwer und langsam, weshalb man auf das stark geglühte Salz ein Stückchen kohlensaures Ammoniak legt und wieder glüht. Man wiederholt die Operation so lange, bis bei zwei Wägungen das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verändert. Das kohlensaure Ammoniak mufs man immer auf das erkaltete, nicht auf das glühende Salz bringen und anfangs sehr gelinde, später aber stark glühen. In dem Maafse, als sich das saure schwefelsaure Kali in das neutrale verwandelt, verliert es seine Schmelzbarkeit. — Das auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Kali enthält bisweilen etwas Platin, das beim Auflösen des Salzes ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt die Lösung, wäscht das Platin aus, bestimmt nach dem Glühen das Gewicht desselben, und überzeugt sich, ob das Gewicht des Platintiegels, in welchem die Wägung des schwefelsauren Kalis geschah, unverändert geblieben ist.

Das Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs geschieht in einer Platinschale, in welcher auch der Ueberschufs der Schwefelsäure verflüchtigt wird, wenn ein solcher vorhanden ist. Die trockne Masse bringt man möglichst vollständig in einen Platintiegel und spült die Schale mit wenigem Wasser aus. Enthielt die Lösung aufser Schwefelsäure noch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, so mufs das Abdampfen in einer Porcellanschale bewerkstelligt und so lange fortgesetzt werden, bis diese Säuren vollständig verflüchtigt sind, und der Ueberschufs der Schwefelsäure anfängt zu verdampfen; dann spült man das Ganze entweder zuerst in eine Platinschale, wenn man eine grofse Menge von freier Schwefelsäure zu verjagen hat, oder gleich in den Platintiegel, in welchem das Glühen und Wägen geschieht.

Enthält die Lösung des schwefelsauren Kalis gröfsere Mengen von ammoniakalischen Salzen, wie dies sehr häufig der Fall ist, so werden diese durch Glühen aus der bis zur Trocknifs abgedampften Masse verjagt. Hierbei mufs aber viele Vorsicht beobachtet werden. Beim Abdampfen der Lösungen des schwefelsauren Kalis mit vielen ammoniakalischen Salzen effloresciren diese sehr leicht, und es kann dadurch ein Verlust entstehen, wenn das Abdampfen längere Zeit unterbrochen wird. Wenn man die Lösung in einer gröfseren Platinschale

Digitized by Google

bis zur Trocknifs abgedampft hat, so bringt man dieselbe vorsichtig nach und nach bis zum anfangenden Glühen, um den allergröfsten Theil des schwefelsauren Ammoniaks in der Platinschale zu verjagen. Dies ist mit Unannehmlichkeiten verknüpft; denn das schwefelsaure Ammoniak schmilzt beim Erhitzen, sprützt ziemlich stark und kann leicht einen Verlust an schwefelsaurem Kali verursachen. Ist neben dem schwefelsauren Ammoniak auch noch Chlorammonium vorhanden, so verflüchtigt sich dieses meistentheils, ohne zu schmelzen. Wenn die ammoniakalischen Salze sich fast vollständig verflüchtigt haben, bringt man den Rückstand in einen Platintiegel, verdampft bis zur Trocknifs, und behandelt die trockne Masse mit kohlensaurem Ammoniak, um sie in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln. Denn wenn auch in der Lösung neutrale Salze oder gar freies Ammoniak vorhanden waren, so bleibt nach dem Verjagen des schwefelsauren Ammoniaks das schwefelsaure Kali als saures Salz zurück. Das auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Kali enthält gewöhnlich kleine Spuren von Platin.

Ist neben dem schwefelsauren Ammoniak in der Lösung Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak vorhanden, so kann zwar das Abdampfen bis zur Trocknifs in einer Platinschale ohne Nachtheil geschehen, wenn während des Abdampfens von Zeit zu Zeit freies Ammoniak hinzugefügt wird; es dürfen aber die ammoniakalischen Salze in derselben nicht durch Glühen verjagt werden. Nicht nur wird dann die Platinschale angegriffen, sondern die ammoniakalischen Salze zersetzen sich auch gegenseitig, und oft, wenn sie in einem gewissen Verhältnifs vorhanden sind, mit Explosion. — Man mufs in diesem Falle die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure versetzen, in einer Porcellanschale abdampfen, das trockne Salz in eine Platinschale bringen, in derselben das schwefelsaure Ammoniak durch Glühen verjagen und in einem Platintiegel das saure schwefelsaure Kali mit kohlensaurem Ammoniak behandeln.

Enthält eine Auflösung neben neutralem schwefelsaurem Kali Chlorammonium, so verwandelt sich ersteres beim Erhitzen des Rückstands zum Theil in Chlorkalium. Es ist deshalb nöthig, durch Zusetzen von etwas freier Schwefelsäure das Chlorkalium wiederum in schwefelsaures Kali zu verwandeln.

Bestimmung des Kaliums als Chlorkalium. — Man dampft die Lösung, die dasselbe enthält, in einer Platinschale beinahe bis zur Trocknifs, bringt den Rückstand mit wenigem Wasser in einen Platintiegel, verdampft im Wasserbade und erhitzt das Chlorkalium längere Zeit bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers um etwas übersteigt, um bei stärkerem Erhitzen ein Decrepitiren möglichst zu vermeiden. Der bedeckte Tiegel wird darauf erhitzt, doch nicht einmal

Digitized by Google

bis zum dunkelsten Rothglühen, weil beim Glühen sich leicht etwas Chlorkalium verflüchtigt, und dann gewogen.

Enthält die Lösung des Chlorkaliums viel Chlorammonium, so ist nach dem Abdampfen bis zur Trocknifs das letztere leichter zu verjagen, als das schwefelsaure Ammoniak. Man kann die in einer Porcellan- oder besser in einer Platinschale bis zur Trocknifs abgedampfte Masse zuerst gelinde und dann stärker bis zum anfangenden Glühen so lange erhitzen, bis das Chlorammonium sich verflüchtigt hat. Das Verjagen des Chlorammoniums geschieht ohne Gefahr für die quantitative Bestimmung des Chlorkaliums. Denn jenes Salz schmilzt nicht durch die Einwirkung der Hitze, sondern geht unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand über. So lange Chlorammoniumdämpfe entweichen, kann nichts vom Chlorkalium sich verflüchtigen. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in möglichst wenigem Wasser, entfernt durch Filtriren die fast immer ausgeschiedene Kohle und verdampft vorsichtig im Platintiegel. — Nie mufs man, selbst wenn auch nur wenig Chlorammonium mit Chlorkalium gemengt im trocknen Rückstand vorhanden ist, denselben in den Platintiegel bringen und sodann das Ausspülungswasser der Schale hinzufügen. Immer mufs, ehe letzteres geschieht, aus dem trocknen Rückstand das Chlorammonium durch Glühen verjagt worden sein. Denn versucht man, das Ausspülungswasser in dem Tiegel abzudampfen, wenn noch Chlorammonium vorhanden ist, so gelingt dies selten ohne Verlust, indem durch Effloresciren das Salz über den Rand des Tiegels während des Abdampfens steigt.

Es kommt bei Untersuchungen häufig vor, dafs in einer Auflösung Chlorkalium neben oxalsaurem Ammoniak enthalten ist, und dafs, wenn die Lösung bis zur Trocknifs abgedampft worden ist, letzteres Salz verjagt werden soll. Hierbei wird aber ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlors vom Chlorkalium als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, und der geglühte Rückstand besteht aus Chlorkalium gemengt mit mehr oder weniger kohlensaurem Kali. Wenn neben Chlorkalium freie Oxalsäure vorhanden ist, und man letztere durch Erhitzen des abgedampften Rückstandes verjagt, so ist die Menge des sich bildenden kohlensauren Kalis noch beträchtlicher; es kann sogar das Chlorkalium dadurch gänzlich in kohlensaures Kali verwandelt werden. In diesen Fällen mufs man das kohlensaure Kali entweder durch vorsichtiges Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure oder besser durch einen Zusatz von reinem Chlorammonium und schwaches Glühen in Chlorkalium verwandeln. — War in der Flüssigkeit Chlorammonium enthalten, so hat man die Umwandlung des Chlorkaliums in kohlensaures Kali nicht zu befürchten.

Bestimmung des Kalis als salpetersaures Kali. — Ist

Digitized by Google

das Kali an Salpetersäure gebunden in einer Auflösung, so wird dieselbe bis zur Trocknifs abgedampft; die trockne Masse wird einer mäfsigen Hitze so lange ausgesetzt, bis das Gewicht dadurch nicht mehr verändert wird. Man darf das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es dann leicht Sauerstoff verlieren und sich zum Theil in salpetrichtsaures Kali verwandeln kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch beim Schmelzen die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Lebhaftigkeit, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann. Sicherer ist es immer, das salpetersaure Kali nach der Wägung durch vorsichtige Uebersättigung mit Schwefelsäure und nachheriger Behandlung des sauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniak in schwefelsaures Kali zu verwandeln. Man kann das salpetersaure Kali auch in Chlorkalium verwandeln, indem man es im Tiegel mit Chlorammonium mengt und das Gemenge bis zur Verflüchtigung desselben erhitzt. Durch zwei oder dreimalige Behandlung mit Chlorammonium wird das salpetersaure Kali gewöhnlich vollständig in Chlorkalium verwandelt, das frei von jeder Spur von Salpetersäure ist. Ist das salpetersaure Kali geschmolzen, so läfst es sich nicht mit dem Chlorammonium mengen; man befeuchtet es dann mit einigen Tropfen Wasser, legt ungefähr die dreifache Menge von reinem Chlorammonium darauf und erhitzt, zuerst sehr vorsichtig und dann stärker. Man wendet besser einen kleinen Porcellantiegel als einen Platintiegel an. Im erstern kann man durch die Hitze einer kleinen Lampe das Chlorkalium nicht so leicht zum Schmelzen bringen, wodurch eine Verflüchtigung desselben vermieden wird.

Enthält eine Lösung neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Ammoniak, so mufs die zur Trocknifs abgedampfte Masse in einer Porcellanschale erhitzt werden. Das salpetersaure Salz zersetzt sich in Stickstoffoxydul und in Wasser, aber beim Zutritt der Luft entwickelt sich viel Ammoniaksalz als dicker Rauch, und bei stärkerer Hitze kann eine Zersetzung mit Entflammung stattfinden.

Man verwandelt bisweilen das salpetersaure Kali durch etwas Kienrufs in kohlensaures Kali; es ist jedoch diese Methode, bei welcher leicht etwas von der Masse verloren gehen kann, nicht zu empfehlen. Diese Verwandlung kann indessen sehr gut bewirkt werden, wenn man das salpetersaure Kali mit Oxalsäure in einem bedeckten und nicht zu kleinen Platintiegel erhitzt. Wenn man die Operation noch einmal wiederholt, so ist die Umwandlung eine ganz vollkommene. Das auf diese Weise erhaltene kohlensaure Kali ist durch freie Kohle etwas grau gefärbt. — Die Umwandlung gelingt nicht, wenn man kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak anwendet.

Bestimmung des Kalis als kohlensaures Kali. — Ist in

Digitized by Google

einer Lösung das Kali als kohlensaures enthalten, so kann dieselbe abgedampft und das kohlensaure Kali im Platintiegel geglüht werden. Vor dem Glühen legt man auf dasselbe etwas festes kohlensaures Ammoniak, um Spuren von etwa vorhandenem Kalihydrat in kohlensaures Kali zu verwandeln. Das Wägen mufs in einem möglichst gut verschlossenen Platintiegel geschehen, da das Salz leicht Feuchtigkeit anzieht. Man pflegt daher das kohlensaure Kali in Chlorkalium oder in schwefelsaures Kali zu verwandeln. Dies kann durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, aber zweckmäfsiger durch Chlorammonium oder durch schwefelsaures Ammoniak geschehen. Ist das Kali mit organischen Säuren verbunden, so bestimmt man seine Menge gewöhnlich auf die Weise, dafs man es in kohlensaures Kali verwandelt. Man erhitzt die organische Verbindung im Platintiegel beim Zutritt der Luft erst gelinde, dann stärker. Es ist in den meisten Fällen nicht möglich, eine gänzliche Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle dadurch zu bewirken; es bleibt gewöhnlich eine schwarze Mengung von kohlensaurem Kali, das freies Kali enthält, und von Kohle zurück, welche durch das Kalisalz gegen die Oxydation geschützt wird. Man pflegt dann das kohlensaure Kali in wenigem Wasser aufzulösen, um die ungelöste Kohle verbrennen zu können. Besser aber ist es, auf die geglühte schwarze oder schwärzliche Masse sehr kleine Mengen von salpetersaurem Ammoniak zu bringen, und sodann vorsichtig zu erhitzen, wodurch die Kohle mit Lebhaftigkeit verbrennt. Man wiederholt dies so lange, bis alle Kohle oxydirt, und die Masse farblos ist. Dieselbe ist gewöhnlich geschmolzen und besteht aus kohlensaurem und aus salpetersaurem und salpetrichtsaurem Kali. Es ist nicht anzurathen, sie durch Sättigung mit Salpetersäure in salpetersaures Kali zu verwandeln. Man kann aber auf die S. 5 angegebene Weise durch Chlorammonium die Umwandlung in Chlorkalium, oder durch schwefelsaures Ammoniak die in schwefelsaures Kali bewirken.

Bestimmung des Kalis im kohlensauren Kali und im Kalihydrat auf maafsanalytischem Wege. — Am schnellsten und zuverlässigsten bestimmt man das kohlensaure Kali, so wie das Kalihydrat, besonders bei technischen Untersuchungen, maafsanalytisch, indem man das Volumen einer Säure von bekannter Stärke mifst, welches zur Sättigung einer gewogenen Menge des kohlensauren Kalis nöthig ist. Zur Ausführung dieser Versuche hat man viele Vorschriften gegeben und in besonderen Büchern für technische Zwecke zusammengestellt. Es werden gewöhnlich die käuflichen Arten des kohlensauren Kalis, welche im mehr oder minder reinen Zustande als Pottasche in dem Handel vorkommen und das Kalihydrat auf diese Weise untersucht. — Man hat dieser Bestimmung der Alkalien und der al-

Digitized by Google

kalischen Erden einen besonderen Namen, den der Alkalimetrie gegeben.

Man wendet zu diesen Versuchen, der Einfachheit der Rechnung wegen, Säuren von solcher Concentration an, dafs ein Liter derselben die dem Atomgewicht der Säure ($H = 1$) gleiche Anzahl von Grammen Säure enthält. So enthält ein Liter einer solchen Säure 40 Grm. Schwefelsäure (SO^3), 36 Grm. Oxalsäure (C^2O^3), 36,5 Chlorwasserstoffsäure ($H\ Cl$), 54 Grm. Salpetersäure($N\ O^5$), alle diese im wasserfreien Zustand. Man nennt die Säuren in diesem Zustande der Verdünnung **Normalsäuren**.

Als Normalsäure gebraucht man immer Schwefelsäure, wenn nicht ihre Anwendung wegen Erzeugung von un- oder schwerlöslichen Verbindungen vermieden werden mufs.

Zur Bereitung einer Normal-Schwefelsäure verfährt man zweckmäfsig auf folgende Weise. Zuerst stellt man sich eine etwas concentrirtere Schwefelsäure dar, als die Normalsäure sein soll, und eine Lösung von Kali- oder von Natronhydrat, so dafs gleiche Volumina dieser Lösungen einander sättigen. Man vermischt zu dem Ende englische Schwefelsäure mit dem dreifsigfachen Volumen, und eine Natronlösung vom spec. Gewicht 1,4 mit dem zehnfachen Volumen Wasser. Nachdem die Mischungen erkaltet sind, bringt man eine genau gemessene Menge, etwa 10 Cub.-Cent. dieser Schwefelsäure, in ein Glas, verdünnt sie mit etwas Wasser, setzt einige Tropfen Lackmustinctur hinzu und läfst dann unter Umrühren aus einer Pipette oder Bürette von der Natronlauge so lange hinzufliefsen, bis durch den letzten Tropfen eine deutlich blaue Färbung eintritt. Hat man so das Verhältnifs der Volumina der Schwefelsäure und der Natronlösung, welche einander sättigen, erfahren, so bringt man die concentrirtere der Flüssigkeiten in einen Mischcylinder und fügt so viel Wasser hinzu, dafs gleiche Volumina der Säure und der Natronlösung einander sättigen.

Um nun die Concentration der Säure genau zu bestimmen, löst man eine gewogene Menge, etwa 1 Grm., reinen wasserfreien kohlensauren Natrons in einem Kolben in Wasser auf, setzt dann einige Tropfen Lackmustinctur und darauf aus einer Pipette von der verdünnten Schwefelsäure hinzu, bis eine entschieden saure Reaction eintritt. Nachdem man die Kohlensäure (weil sie die Lackmustinctur röthet) durch Kochen entfernt hat, läfst man zu der Flüssigkeit, welche noch roth gefärbt sein mufs, so viel von der Natronlösung fliefsen, bis mit dem letzten Tropfen eine blaue Färbung eintritt. Zieht man von den verbrauchten Cub.-Cent. Schwefelsäure die der Natronlösung ab, so erhält man das Volumen von Schwefelsäure, welches die angewandte Menge von kohlensaurem Natron sättigt. Hieraus berechnet man die

Digitized by Google

Concentration der Säure und verdünnt dieselbe dann in einem Mischcylinder so weit, dafs sie die angegebene Stärke hat, dafs also der Liter 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthält, oder 53 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron sättigt. Auf diese Schwefelsäure stellt man dann die Natronlösung, die man Normal-Natronlösung nennt.

Will man das Kali im kohlensauren Kali oder im Kalihydrat auf diese Weise bestimmen, so löst man eine gewogene Menge der Substanz, etwa 1 bis 2 Grm., in Wasser, fügt etwas Lackmustinctur und so viel von der Normalschwefelsäure hinzu, dafs die Lösung stark roth wird. Man erhitzt dann, um die freie Kohlensäure zu vertreiben, und fügt so viel Normal-Natronlösung hinzu, bis die alkalische Reaction eintritt. Aus der Differenz der verbrauchten Cub.-Cent. Schwefelsäure und Natronlösung berechnet man die Menge des kohlensauren Alkalis.

Die speciellen Vorsichtsmaafsregeln, die hierbei zu nehmen sind, um ein genaues Resultat zu erzielen, sind in den maafsanalytischen Lehrbüchern, die in neuerer Zeit erschienen sind, so ausführlich erörtert, dafs hier nur darauf hingewiesen zu werden braucht.

Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid. — Man kann das Kali aus seinen Lösungen durch Platinchlorid fällen, und aus dem Gewichte des gefällten Kaliumplatinchlorids die Menge des Kalis berechnen. Man bedient sich dieser Methode allgemein, wenn das Kali von andern Alkalien getrennt werden soll, oder wenn es an eine Säure gebunden ist, welche nicht flüchtig ist, so dafs ein Ueberschufs dieser Säure durch Glühen des Kalisalzes nicht verjagt werden kann.

In diesen Fällen hat man darauf zu sehen, dafs das angewandte Platinchlorid rein ist. Man dampft die Lösung von reinem Platin in Königswasser, die in Porcellanschalen und nicht in Glasgefäfsen, aus denen Alkali ausgezogen werden kann, bereitet sein mufs, im Wasserbade ab. Zu der sehr concentrirten Lösung setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure und fährt mit dem Abdampfen im Wasserbade so lange fort, bis kein Geruch von Chlor und von Chlorwasserstoff mehr zu bemerken ist. Nach dem Erkalten erstarrt das Chlorid zu einer krystallinischen Masse, die man in nicht zu vielem Wasser auflöst. Bleibt dabei eine geringe Menge eines gelblichen Salzes zurück, so ist durch die Einwirkung des Königswassers Alkali aus den Gefäfsen aufgenommen worden, oder die Säure hat dasselbe enthalten. Es ist durchaus nöthig, dafs das Abdampfen, wenigstens der concentrirten Lösung, im Wasserbade geschieht, damit durch stärkere Hitze sich kein Platinchlorür bildet.

Es ist anzurathen, das Platinchlorid in concentrirter Lösung, de-

Digitized by Google

ren Gehalt an Platin man annähernd bestimmt hat, anzuwenden. Ein C. C. der Lösung kann zweckmäfsig 0,5 Grm. Platin enthalten *).

Das gewöhnliche Verfahren bei der Abscheidung des Kalis durch Platinchlorid ist, dafs man nach dem Zusetzen der Platinlösung zu der Lösung der kalihaltigen Verbindung in Wasser das Ganze im Wasserbade bis fast zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse mit Alkohol (vom spec. Gewicht 0,83) übergiefst, zu welchem man ungefähr dem Volumen nach den fünften bis sechsten Theil Aether hinzugefügt hat. Das im aetherhaltigen Alkohol ganz unlösliche Kaliumplatinchlorid sammelt man auf einem gewogenen Filtrum, wäscht es mit wasserhaltigem Alkohol aus, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos abläuft, trocknet es im Trockenapparat bei 100°, bis es nicht mehr an Gewicht verliert, und berechnet aus dem Gewichte die Menge des Kalis.

Das Abdampfen bis zur Trocknifs ist indessen nicht nöthig, wenn man zur Abscheidung des Kaliumplatinchlorids sich des wasserfreien Alkohols bedient, den man zu einer wässrigen Lösung der mit Platinchlorid versetzten Kaliverbindung hinzufügt.

Ist das Kali als Chlorkalium vorhanden, so löst man ungefähr ein Gramm der Verbindung in 15 C. C. Wasser auf, setzt zur Lösung die nöthige Menge Platinchlorid, darauf 75 C. C. wasserfreien Alkohol und 15 C. C. Aether. Man läfst das Ganze, um das Verdunsten des Aethers zu verhindern, unter einer Glasglocke, die man auf einer matt geschliffenen Glasplatte stellt, 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit ätherhaltigem Alkohol aus und trocknet den Niederschlag, wie oben angegeben ist.

Es ist selbstverständlich, dafs bei der Bestimmung des Kalis kein ammoniakalisches Salz in der Auflösung enthalten sein darf.

Wenn die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchlorids nur gering ist und einige Centigramme nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, dasselbe auf einem gewogenen Filtrum zu filtriren. Man glüht es dann nach dem Auswaschen, aber mit grofser Vorsicht, weil sonst mit den Dämpfen des Chlors etwas unzersetztes Salz und selbst etwas metallisches Platin fortgerissen werden kann. Man legt das Salz, ins Filtrum eingewickelt, in den Platintiegel, und erhitzt denselben mit ganz aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Salz sich zersetzt, ohne dafs etwas davon mechanisch fortgerissen wird. Dann verbrennt man bei stärkerer Hitze mit geöffnetem Deckel beim Zutritt der Luft die Kohle des Filtrums und übergiefst im Platintiegel den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das Chlorkalium auflöst, und fein zertheiltes Platin ungelöst

*) Man hat nämlich bei der Trennung des Kalis vom Natron und Lithion kein Mittel, um zu erfahren, ob man zu der Lösung auch so viel Platinchlorid hinzugefügt hat, dafs auch diese Alkalien in Natrium- und in Lithiumplatinchlorid umgewandelt sind, was durchaus nöthig ist.

Digitized by Google

zurückläfst, das wegen seiner grofsen specifischen Schwere leicht zu Boden fällt. Es wird so oft mit Wasser ausgewaschen, bis die abgegossene Flüssigkeit (welche farblos sein mufs, und nicht schwach gelblich von etwa nicht zersetztem Platinsalze) nicht mehr die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds trübt. Das Platin wird dann im Tiegel getrocknet, geglüht und gewogen; aus der Menge desselben läfst sich die des Kaliums oder des Kalis berechnen.

Man kann indessen diese Methode nicht gut anwenden, wenn die Menge des erhaltenen Platinchlorids mehrere Decigramme beträgt. In diesem Falle erhält man entweder ein nicht richtiges oder nur bei grofser Sorgfalt und Vorsicht ein richtiges Resultat. Beim Glühen schmilzt das Chlorkalium und bedeckt die Kohle des Filtrums so, dafs sie später nach Oeffnung des Tiegels nicht verbrannt werden kann, was selbst dann schwer ist, wenn man durch Wasser den gröfsten Theil des Chlorkaliums aufgelöst, den Rückstand getrocknet hat und darauf glüht. Es kann ferner ein geringer Theil des Platinsalzes beim Glühen leicht unzersetzt bleiben, und im Waschwasser aufgelöst werden. Man befördert die Reduction des Salzes, wenn man zu dem geglühten Salze etwas Oxalsäure hinzufügt, und dann wieder glüht. Am sichersten aber wird die vollständige Reduction des Platins bewirkt, wenn man das Salz unter Wasserstoffgas mäfsig erhitzt, so dafs das Chlorkalium nicht schmilzt. Man leitet das Gas durch einen durchbohrten Porcellandeckel in den Porcellan- oder Platintiegel. Um aber einen Verlust durch das Stäuben zu verhüten, läfst man das Gas nicht früher in den Tiegel strömen, als bis das Salz durch vorsichtiges Erhitzen theilweise schon zersetzt ist. Nach dem Auswaschen des Chlorkaliums wird das Platin dann noch beim Zutritt der Luft geglüht, um die Kohle des Filtrums zu zerstören.

Ist das Kalium als Brom- oder Jodkalium in der Lösung enthalten, so müssen diese in Chlorkalium verwandelt werden, wenn man das Kalium in ihnen als Kaliumplatinchlorid bestimmen will. Es geschieht dies, indem man die Lösung mit Chlorwasser versetzt und abdampft. Ist die durch Chlorwasser bewirkte gelbe oder braune Farbe beim Abdampfen verschwunden, so fügt man eine neue Menge von Chlorwasser hinzu, um zu sehen, ob von Neuem eine gelbe oder braune Farbe entsteht. Es ist zweckmäfsig, auch noch das trockne Salz in Chlorwasser aufzulösen, und wiederum bis zur Trocknifs abzudampfen, um vollständig alles Brom und Jod aus dem alkalischen Chlormetall zu vertreiben.

Ist das Kalium in einer Cyanverbindung zu bestimmen, so wird diese zuvor vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt.

Ist das Kali an eine Säure gebunden, die für sich in ätherhal-

Digitized by Google

tigem Alkohol auflöslich ist, so wird die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und dann nach dem Zusetzen von Platinchlorid ein Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether hinzugefügt. Man nimmt auf 1 Grm. der Kaliverbindung 30 C. C. Chlorwasserstoffsäure (vom spec. Gewicht 1,05), 150 C. C. wasserfreien Alkohol und 25 C. C. Aether. Man läfst das Ganze einige Stunden hindurch stehen, filtrirt auf einem gewogenen Filtrum, wäscht mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Aether in dem oben angegebenen Verhältnisse, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos abläuft und darauf noch mit etwas ätherhaltigem Alkohol aus. Auf diese Weise kann das Kali in seinen Verbindungen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure und anderen Säuren bestimmt werden. Es ist durchaus nicht nöthig, diese Verbindungen in Chlorkalium zu verwandeln, wenn das Kali in ihnen als Kaliumplatinchlorid bestimmt werden soll. (Finkener).

Bestimmung des Kalis als Kieselfluorkalium. — Man kann das Kali aus manchen Lösungen als Kieselfluorkalium fällen. Dieses ist in Wasser nicht unauflöslich, aber vollkommen unauflöslich in einer Flüssigkeit, welche mit Alkohol versetzt ist. Wenn man daher die Auflösung eines Kalisalzes mit einem Ueberschusse von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und ein der ganzen Flüssigkeit gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzufügt, so wird alles Kali vollständig als Kieselfluorkalium gefällt, das mit Alkohol ausgewaschen werden mufs, der mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Das ausgewaschene voluminöse Salz wird auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet und gewogen.

Diese Methode giebt genaue Resultate. Es versteht sich, dafs in der Flüssigkeit keine Substanzen enthalten sein dürfen, die in verdünntem Alkohol unauflöslich sind, und daher gemeinschaftlich mit dem Kieselfluorkalium gefällt werden. Das Kali mufs daher an eine Säure gebunden sein, die in isolirtem Zustand in Alkohol leicht auflöslich ist.

Bei der Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist aber der Umstand in Erwähnung zu bringen, dafs dieselbe, wenn sie auch in sehr verdünntem Zustande lange in gläsernen Gefäfsen aufbewahrt worden ist, nicht rein ist. Sie enthält eine geringe Menge von Alkali, dessen gröfste Menge indessen als Kieselfluorkalium oder Natrium sich ausgeschieden hat. Die Kieselfluorwasserstoffsäure mufs man vor Anwendung frisch bereiten, oder durch Alkohol das darin enthaltene Alkali ausfällen, wenn sie nicht in Gefäfsen von Platin oder von Silber aufbewahrt wird.

Bestimmung des Kalis als überchlorsaures Kali. — Die Ueberchlorsäure bietet ein bequemes Mittel dar, das Kali aus mehreren Verbindungen auszuscheiden. Das überchlorsaure Kali ist in Wasser

Digitized by Google

sehr schwer löslich und in Alkohol unlöslich. Fügt man daher Ueberchlorsäure zu der Lösung eines Kalisalzes, so wird daraus überchlorsaures Kali gefällt; man mufs darauf das Ganze beinahe bis zur Trocknifs abdampfen, die Masse mit Alkohol behandeln und das Salz mit Alkohol auswaschen. Nach dem Trocknen glüht man das überchlorsaure Kali sehr vorsichtig, wodurch es sich unter Sauerstoffentwicklung in Chlorkalium verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

II. Natrium.

Bestimmung des Natriums und des Natrons. — Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich sonst keine andere Substanz befindet, die von demselben getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise wie das Kali. Beim Glühen des einfach-schwefelsauren Natrons hat man nicht leicht ein Decrepitiren zu befürchten. Wenn es einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln (S. 2). Das Chlornatrium darf eben so wie das Chlorkalium nicht stark geglüht werden, weil sich sonst etwas davon verflüchtigt, obgleich das Chlornatrium minder flüchtig ist, als das Chlorkalium.

Sind in den Lösungen des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums ammoniakalische Salze enthalten, so verfährt man eben so wie unter ähnlichen Umständen bei den Kalisalzen (S. 3). Will man das Natron als salpetersaures Natron bestimmen, so ist zu bemerken, dafs dasselbe etwas leichter Feuchtigkeit anzieht, als das salpetersaure Kali. Hat man dagegen das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies sicherer und leichter als bei dem kohlensauren Kali geschehen, da es nicht so leicht Feuchtigkeit anzieht, wie dieses; jedoch darf man das kohlensaure Natron nur schwach glühen, weil sich bei stärkerem Glühen etwas Natronhydrat bildet. Man bestimmt in einem kohlensauren Natron die Menge des Alkalis wie beim kohlensauren Kali am leichtesten maafsanalytisch durch die Menge der Säure, welche erfordert wird, um das kohlensaure Natron vollkommen zu sättigen. — Von Säuren, welche in Alkohol auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise wie das Kali durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid in Alkohol auflöslich ist. Auch durch Ueberchlorsäure kann das Natron nicht bestimmt werden, da das überchlorsaure Natron in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist.

Dahingegen kann durch Kieselfluorwasserstoffsäure das Natron

Digitized by Google

auf dieselbe Weise wie das Kali vollständig aus seinen Auflösungen gefällt werden. Wie das Kieselfluorkalium ist auch das Kieselfluornatrium in einer Flüssigkeit, die mit Alkohol versetzt ist, ganz unlöslich. Um das Natron als Kieselfluornatrium zu fällen, verfährt man ganz so wie bei der Fällung des Kieselfluorkaliums (S. 11).

Trennung des Natrons vom Kali. — Wenn beide Alkalien in einer Flüssigkeit enthalten sind, so geschieht die quantitative Trennung beider gewöhnlich auf folgende Weise: Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer Auflösung, so dampft man dieselbe bis zur Trocknifs ab und wägt die Chlormetalle in einem Platintiegel nach einem Erhitzen bis zum anfangenden Glühen. Das Salzgemenge wird in wenigem Wasser gelöst; man setzt darauf eine hinreichende Menge einer concentrirten Lösung von Platinchlorid hinzu, so dafs nicht nur das Chlorkalium, sondern auch das Chlornatrium sich vollständig mit Platinchlorid verbinden kann. Fügt man zu wenig davon hinzu, so kann beim nachherigen Abdampfen Chlornatrium sich mit dem ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorid mengen. Es wird hierdurch das Kali schon meistentheils als Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Man dampft hierauf das Ganze in einer Porcellanschale im Wasserbade bis zu einem sehr geringen Volumen ab, aber nicht bis zur völligen Trocknifs; es ist nothwendig, dafs das Natriumplatinchlorid nicht sein Krystallwasser verliert. Wenn man die Schale dann erkalten läfst, so kann das Ganze zu einer trocknen krystallinischen Masse erstarren. Diese behandelt man mit Alkohol (es ist nicht nöthig, wasserfreien anzuwenden, sondern Alkohol von der Dichtigkeit 0,83), zu welchem man den fünften oder sechsten Theil Aether hinzugefügt hat. Wenn beim Abdampfen das Ganze bis zur völligen Trocknifs gebracht worden ist, so löst sich das Natriumplatinchlorid nur sehr langsam und oft unvollkommen in ätherhaltigem Alkohol auf, aber leicht, wenn es sein Krystallwasser behalten hat, während das Kaliumplatinchlorid sich vollständig abscheidet. Dasselbe wird darauf auf einem gewogenen Filtrum mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Bei sehr kleinen Mengen von wenigen Centigrammen braucht man kein gewogenes Filtrum anzuwenden, sondern verfährt, wie S. 9 angegeben ist.

Hat man die Menge des Chlorkaliums im Platinniederschlage berechnet, so kann man dasselbe von der gewogenen Menge der beiden Chlormetalle abziehen, um die des Chlornatriums durch die Differenz zu erfahren. Der Sicherheit wegen ist es in den meisten Fällen rathsam, die Menge des Chlornatriums unmittelbar zu bestimmen. Man dampft zu dem Ende die von dem Kaliumplatinchlorid abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit sehr sorgfältig ab, und zwar im Wasserbade, und sorgt dafür, dafs die alkoholische Flüssigkeit sich nicht entzündet. Die trockne Masse wird in der Porcellanschale, welche von

Digitized by Google

sehr bedeutender Gröfse nicht sein darf, zur Zerstörung des Platinchlorids stark über der Lampe erhitzt. Die Zersetzung geschieht vollständig, wenn man während des Erhitzens etwas reine Oxalsäure in die erhitzte Masse bringt, und bei einer Hitze, bei welcher das Chlornatrium sich nicht verflüchtigen kann. Es ist besser, eine wässrige concentrirte Lösung von Oxalsäure hinzuzufügen, damit dieselbe mit der ganzen Masse in Berührung kommt und in allen Theilen derselben das Platin reduciren kann. Nach dem Erkalten der Schale löst man das Chlornatrium in derselben durch wenig Wasser auf. Da dasselbe sich zum Theil durch den Einflufs der Oxalsäure in kohlensaures Natron verwandelt haben kann, so fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, trennt dann die Lösung des Chlornatriums vom reducirten Platin durch Filtration, dampft sie bis zur Trocknifs ab und erhitzt bis zum anfangenden Glühen. Die Porcellanschale, in welcher das Abdampfen und die Zerstörung des Natriumplatinchlorids geschieht, kann immer zu demselben Zwecke angewandt werden. — Ein geringer Theil des reducirten Platins setzt sich so fest auf der Glasur des Porcellans an, dafs er selbst durch Behandlung mit Königswasser nicht davon getrennt und aufgelöst werden kann. Ist die vom Platin abfiltrirte Lösung gelblich, so enthält sie noch etwas unzersetztes Platinchlorid; man mufs sie dann von Neuem abdampfen, und so verfahren, wie angegeben ist. — Die Menge des erhaltenen Chlornatriums und die des aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Chlorkaliums, verglichen mit den vor der Trennung gewogenen Chlormetallen, zeigt, ob die Untersuchung mit Genauigkeit ausgeführt ist.

Man kann auch nach Abscheidung des Kaliumplatinchlorids und Verjagung des ätherhaltigen Alkohols durch Zusetzen von Schwefelsäure, Abdampfen bis zur Trocknifs und Glühen mit Hülfe von etwas kohlensaurem Ammoniak das Natriumplatinchlorid in metallisches Platin und in schwefelsaures Natron verwandeln, dessen Menge man nach Abscheidung des Platins bestimmt. Man kann hierbei stärker glühen, als bei Gewinnung des Natriums als Chlornatrium.

Es gelingt nicht, aus der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit das Platin durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelplatin, oder auf eine andre Weise, als die angegebene, abzuscheiden.

Sind die Alkalien als schwefelsaure Salze vorhanden, so hat man dieselben bis jetzt immer in Chlormetalle verwandelt, wenn man sie durch Platinchlorid von einander trennen wollte. Dies geschieht am besten durch Behandlung der festen schwefelsauren Salze vermittelst Chlorammoniums bei erhöhter Temperatur. Man bewirkte diese Umwandlung auch selbst auf die Weise, dafs man die schwefelsauren Alkalien durch Chlorbaryum oder durch essigsaure Baryterde in Chlormetalle

Digitized by Google

oder in essigsaure Salze verwandelte, und die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak mit einem Zusatze von Ammoniak fällte, oder die essigsauren Salze durch Glühen in kohlensaure Salze verwandelte.

Indessen alle diese Methoden sind höchst unzweckmäfsig, da man durch unmittelbare Fällung das Kaliumplatinchlorid auf die Weise, wie es S. 11 angegeben ist, auf eine einfachere und sichere Art erhalten kann.

Sind daher beide Alkalien als Chlorverbindungen zu trennen, so werden sie nach dem Wägen in wenigem Wasser gelöst, 1 Grm. des Gemenges in 15 C. C. Wasser, die Lösung wird mit der hinreichenden Menge von Platinchlorid versetzt, darauf werden 75 C. C. wasserfreier Alkohol und 15 C. C. Aether hinzugefügt. Nach 12 Stunden wird filtrirt, und mit dem Niederschlage so verfahren, wie S. 11 gezeigt ist. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Natriums so behandelt, wie es so eben erörtert ist.

Sind die Alkalien in Brom-, Jod- oder Cyanverbindungen zu bestimmen, so werden diese zuvor in Chlorverbindungen verwandelt (S. 10).

Wenn hingegen die Alkalien an Säuren gebunden sind, die in ätherhaltigem Alkohol löslich sind, wie z. B. an Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure u. s. w., so löst man die vorher gewogene Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt wasserfreien Alkohol und Aether, sodann Platinchlorid hinzu, und verfährt so, wie es S. 11 erörtert ist. Will man die Menge des Natrons unmittelbar und nicht aus dem Verlust bestimmen, so entfernt man aus der filtrirten Flüssigkeit das gelöste Platin auf S. 14 angeführte Weise. Bei schwefelsauren Verbindungen erhält man sodann das Natron als schwefelsaures Salz. Da durch Behandlung mit Oxalsäure etwas Schwefelsäure zersetzt werden kann, so fügt man zu der vom reducirten Platin getrennten Flüssigkeit etwas Schwefelsäure, und behandelt das geglühte schwefelsaure Natron mit etwas kohlensaurem Ammoniak. Bei phosphorsauren und borsauren Verbindungen trennt man die Säuren von dem Natron nach Methoden, die später bei der Bestimmung dieser Säuren erörtert werden.

Das Kaliumplatinchlorid, das man bei allen diesen Trennungen des Kalis vom Natron erhält, ist indessen nicht vollkommen rein, sondern etwas natronhaltig. Bei genauen Analysen mufs man es in einer Platinschale vollständig in kochendem Wasser auflösen, einige Tropfen Platinchlorid zur Lösung hinzufügen, das Ganze im Wasserbade bis fast zur Trocknifs abdampfen, den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol übergiefsen und, wie früher angegeben ist, verfahren.

Wenn bei der Bestimmung der Alkalien als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle in der Flüssigkeit ammoniakalische Salze ent-

Digitized by Google

halten sind, so werden diese zuvor durch Glühen auf die Weise verjagt, wie es oben beim Kali S. 13 angegeben ist. Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei Verjagung der ammoniakalischen Salze, wenn unter diesen Chlorammonium enthalten ist, die schwefelsauren Alkalien zum Theil oder ganz in Chlormetalle verwandelt werden können.

Die Trennung des Kalis vom Natron kann auch vermittelst der Ueberchlorsäure bewirkt werden. Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wässrigen Auflösung enthalten, so kann man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds bedienen. Man setzt eine wässrige Lösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Lösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heifsem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu ermitteln, welches mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschufs des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurückläfst, das mit Alkohol ausgewaschen werden mufs. Man glüht es darauf vorsichtig, wodurch es sich unter Sauerstoffentwicklung in Chlorkalium verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt. Die alkoholische Lösung des überchlorsauren Natrons und Silberoxyds wird ebenfalls bis zur Trocknifs abgedampft, der trockne Rückstand geglüht, und das entstandene Chlornatrium vom Chlorsilber durch Wasser getrennt, worauf man die Auflösung des Chlornatriums wiederum vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft und das Gewicht des Chlornatriums bestimmt.

Sind Kali und Natron als schwefelsaure Salze von einander zu trennen, so bedient man sich dazu der überchlorsauren Baryterde, deren Lösung man zu der der schwefelsauren Alkalien setzt. Nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde, und Auswaschen derselben mit heifsem Wasser wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und das überchlorsaure Kali durch Alkohol abgeschieden. Von der alkoholischen Auflösung des überchlorsauren Natrons und der überchlorsauren Baryterde wird der Alkohol abgedampft; man fügt darauf Wasser hinzu, und fällt die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trocknifs abgedunstet und das saure schwefelsaure Natron mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. (Sérullas). Es ist indessen zu bemerken, dafs die gefällte schwefelsaure Baryterde etwas Kali und Natron enthält.

Die Scheidung des Kalis vom Natron auf die Weise zu bewirken, dafs man ersteres in zweifach weinsteinsaures Kali verwandelt, und

Digitized by Google

dieses durch Alkohol abscheidet, giebt ungenaue Resultate. Das aus einer concentrirten Lösung eines Kalisalzes durch eine alkoholische Lösung von Weinsteinsäure gefällte Salz ist kein Weinstein.

Die quantitative Bestimmung des Natrons bei Gegenwart von Kali kann in vielen Fällen sehr gut nach einer Methode geschehen, welche man die indirecte Analyse nennt, und welche schon vor sehr langer Zeit Richter zuerst angewandt hat. Man nimmt das Gewicht beider Basen entweder als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze, löst diese auf, und bestimmt in der Auflösung der ersteren das Chlor als Chlorsilber und in der der letzteren die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde nach Methoden, die später beschrieben werden. Da das Chlor sicherer und genauer als die Schwefelsäure bestimmt werden kann, so ist es vorzuziehen, die Basen als Chlormetalle zu bestimmen. Man kann indessen auch das Gewicht der beiden Alkalien als Chlormetalle bestimmen, und diese durch Schwefelsäure (mit Hülfe von etwas kohlensaurem Ammoniak) in neutrale schwefelsaure Salze verwandeln. Aus den gefundenen Resultaten läfst sich die Menge des Kalisalzes und des Natronsalzes leicht berechnen.

Bei grofser Genauigkeit kann die indirecte Bestimmung der beiden Alkalien genauere Resultate geben, als die Trennung vermittelst Platinchlorids, aber doch nur in dem Falle, wenn aufser den beiden Alkalien selbst nicht Spuren eines andern Alkalis oder eines fremden Körpers in der Chlorverbindung enthalten sind.

III. Lithium.

Bestimmung des Lithiums und des Lithions. — Lithion, wenn es von keiner andern Base zu trennen ist, wird eben so wie Kali und Natron quantitativ bestimmt. — Ist das Lithion an Schwefelsäure gebunden, so ist es kaum nöthig, das schwefelsaure Lithion beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln. Chlorlithium zerfliefst sehr leicht an der Luft, und ist deshalb schwer mit Genauigkeit zu wägen. Man darf es nicht glühen, weil es sich dabei zum Theil verflüchtigen kann; es ist jedoch weniger flüchtig als Chlorkalium, aber mehr als Chlornatrium.

Nach Mayer gelingt die Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion sehr gut, wenn man die Lösung des Lithionsalzes, das Lithion mag an Schwefelsäure, an Salpetersäure oder an Essigsäure gebunden, oder als Chlorlithium darin enthalten sein, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron versetzt, und so viel Natronhydratlösung hinzufügt, dafs die Flüssigkeit eine alkalische Reaction nach dem Abdampfen behält. Man dampft im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, behandelt die trockne Masse unter gelindem Erwärmen mit Wasser,

Digitized by Google

fügt ein gleiches Volumen Ammoniakflüssigkeit hinzu, digerirt das Ganze bei gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden das Ungelöste und wäscht es mit einer Mischung aus gleichen Volumen von Wasser und von Ammoniakflüssigkeit aus. Die filtrirte Flüssigkeit und das Waschwasser werden abgedampft, und der Rückstand wie zuvor behandelt, wobei eine neue Menge von phosphorsaurem Lithion erhalten wird. Man mufs dies so lange fortsetzen, als man noch durch Abdampfen des Waschwassers wägbare Mengen von phosphorsaurem Lithion erhält. Das erhaltene dreibasische phosphorsaure Lithion kann auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet oder auch geglüht werden. wobei man nur Sorge tragen mufs, das Filtrum von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert.

Fresenius hat nach dieser Methode zufriedenstellende Resultate erhalten, obgleich nach Rammelsberg das ausgeschiedene phosphorsaure Lithion bedeutende Mengen von phosphorsaurem Natron enthalten kann.

Will man in dem erhaltenen phosphorsauren Lithion die Menge des Lithions bestimmen, so geschieht dies nach Methoden, die weiter unten bei der Phosphorsäure beschrieben sind.

Trennung des Lithions vom Kali. — Die quantitative Trennung beider kann, wie die des Natrons vom Kali, vermittelst Platinchlorids bewirkt werden (S. 13). Das Lithiumplatinchlorid ist in ätherhaltigem Alkohol etwas schwerer als die Natriumverbindung löslich.

Die Trennung der beiden Alkalien von einander, sowohl als Chlormetalle, wie als salpetersaure Salze, kann auch auf folgende Weise ausgeführt werden: Man behandelt sie in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit einem Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether, und stellt das Ganze einige Zeit hindurch bei Seite, während welcher Zeit man es oft durchschüttelt. Das Chlorlithium sowohl, als auch das salpetersaure Lithion lösen sich vollständig auf, während die Kalisalze ungelöst zurückbleiben (das salpetersaure Kali vollständiger als das Chlorkalium). Man wäscht das Kalisalz mit aetherhaltigem Alkohol aus und bestimmt sein Gewicht. Die Menge des Lithionsalzes findet man durch vorsichtiges Abdampfen der Lösung oder aus dem Verluste, wenn man das Gemenge der Salze vorher gewogen hat. Statt des ätherhaltigen Alkohols darf nicht reiner wasserfreier Alkohol angewandt werden. In diesem ist das salpetersaure Kali, besonders das Chlorkalium, nicht ganz unlöslich.

Diese Trennung giebt indessen nicht so genaue Resultate, wie die durch Platinchlorid.

Sind hingegen die beiden Alkalien in schwefelsaurem Zustande, so kann die Trennung nicht auf die beschriebene Weise bewerkstelligt werden. Indessen die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle oder in salpetersaure Salze ist nicht leicht zu bewerk-

Digitized by Google

stelligen, da das schwefelsaure Lithion nicht wie schwefelsaures Kali und Natron durch Behandlung mit Chlorammonium vollständig in Chlormetall umgewandelt wird. Durch oft wiederholte Behandlung wird es nur zum kleinsten Theile dadurch in Chlorlithium verwandelt.

Die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle geschieht am besten auf die Weise, dafs man zu der Lösung Chlorcalcium in einem kleinen Ueberschufs hinzufügt, darauf die Lösung mit dem doppelten Vol. von Alkohol versetzt, die gefällte schwefelsaure Kalkerde mit verdünntem Alkohol auswäscht, aus der filtrirten Flüssigkeit die überschüssig hinzugefügte Kalkerde durch Oxalsäure entfernt, sodann bis zur Trocknifs abdampft und den trocknen Rückstand mit Vorsicht erhitzt. Es bleiben die Alkalien als Chlormetalle zurück. Löst man die gefällte schwefelsaure Kalkerde in verdünnter heifser Chlorwasserstoffsäure auf, dampft bis fast zur Trocknifs ab, und zieht den Rückstand mit verdünntem Alkohol aus, so erhält man noch Spuren von Alkalien.

Auf dieselbe Weise, wie man Natron vom Kali durch Ueberchlorsäure trennen kann (S. 16), kann auch Lithion von Kali geschieden werden, da das überchlorsaure Lithion wie das überchlorsaure Natron in Wasser und Alkohol auflöslich ist.

Auch durch Fällung des Lithions als phosphorsaures nach der S. 17 angegebenen Methode könnte dasselbe vom Kali getrennt werden. Die quantitative Bestimmung des Lithions bei Gegenwart von Kali kann am genauesten durch die indirecte Analyse geschehen, auf gleiche Weise, wie die des Kalis und des Natrons (S. 17). Man wägt beide Alkalien als Chlormetalle, bestimmt in diesen entweder die Menge des Chlors als Chlorsilber, oder verwandelt dieselben in schwefelsaure Salze. Das Resultat fällt wegen der gröfseren Verschiedenheit der Atomgewichte des Kaliums und Lithiums genauer aus, als bei der indirecten Bestimmung des Kalis und Natrons.

T r e n n u n g d e s L i t h i o n s v o m N a t r o n. — Man trennt beide auf dieselbe Weise wie Lithion von Kali durch ätherhaltigen Alkohol. Die Alkalien müssen auch in diesem Falle als salpetersaure Salze oder als Chlormetalle angewandt werden. Jedenfalls ist aber die Trennung des Kalis vom Lithion genauer durch ätherhaltigen Alkohol zu bewirken, als die des Natrons vom Lithion, da die Natronsalze etwas mehr als die Kalisalze in ätherhaltigem Alkohol löslich sind. Es ist dies namentlich bei den salpetersauren Salzen der Fall. In wasserfreiem Alkohols ist namentlich das salpetersaure Natron nicht unbedeutend löslich.

Die Trennung kann auch geschehen, indem man das Lithion als phosphorsaures Lithion ausscheidet (S. 17), nur ist in diesem Falle die Menge des Natrons nur aus dem Verluste zu bestimmen.

Digitized by Google

Am besten geschieht die quantitative Bestimmung beider durch die indirecte Analyse.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron. — Man bestimmt das Gewicht der drei Alkalien als Chlormetalle, dann werden das Chlornatrium und das Chlorkalium gemeinschaftlich vom Chlorlithium durch ätherhaltigen Alkohol getrennt, sodann aus der alkoholischen Lösung das Chlorlithium gewonnen, und endlich werden Chlorkalium und Chlornatrium durch Platinchlorid geschieden.

Sind die Alkalien als salpetersaure Salze vorhanden, so werden sie auf eine ähnliche Weise getrennt. Sind sie als schwefelsaure Salze vorhanden, so müssen dieselben in Chlormetalle verwandelt werden, was auf dieselbe Weise geschieht, wie es S. 19 bei der Trennung des Kalis vom Lithion beschrieben ist.

Man kann auch das Kali zuerst als überchlorsaures Kali abscheiden, und sodann Natron und Lithion durch phosphorsaures Natron trennen (S. 17). Die Menge des Natrons findet man dann durch den Verlust. Nach Entfernung des Kalis können auch die beiden andern Alkalien nach ihrer Verwandlung in Chlormetalle durch die indirecte Analyse quantitativ bestimmt werden.

Sind die drei Alkalien an Phosphorsäure gebunden, so wird diese zweckmäfsig zuerst entfernt, wenn sie von einander getrennt werden sollen.

IV. Rubidium.

Nachdem Bunsen und Kirchhoff gefunden hatten, dafs die Lichtlinien in den Spectren, welche von glühenden Dämpfen verschiedener Metallverbindungen erhalten werden, als die feinsten und sichersten chemischen Reagentien benutzt werden können, ist es ihnen gelungen, neben den drei bekannten alkalischen Metallen, dem Kalium, dem Natrium und dem Lithium noch zwei andere, das Rubidium und das Caesium, aufzufinden, obgleich die Salze dieser Metalle fast dieselben Reactionen wie die Kaliumsalze geben, und ihr Vorkommen ein ganz aufserordentlich spärliches ist.

Bestimmung des Rubidiums und des Rubidiumoxyds. — Das Platinchlorid giebt mit dem Chlorrubidium eine Doppelverbindung, die der des Chlorkaliums mit Platinchlorid in jeder Hinsicht ähnlich ist, und sich nur dadurch von letzterer unterscheidet, dafs sie mehr als 8mal schwerer in kochendem Wasser löslich ist. Zur Abscheidung des Rubidiums bedient man sich daher des Platinchlorids auf ganz dieselbe Weise wie beim Kalium, und wäscht das erhaltene Doppelsalz mit ätherhaltigem Alkohol aus, bis derselbe vollkommen farblos abläuft. Wahrscheinlich könnte man den Zusatz von Aether entbehren.

Digitized by Google

Will man aus dem Doppelsalze das Chlorrubidium ausziehen, um es seiner Menge nach zu bestimmen, so mufs man dasselbe bei einer Temperatur, welche die Glühhitze nicht erreicht und unter dem Schmelzpunct des Chlorrubidiums liegt, in einem Wasserstoffgasstrome erhitzen, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht. Wegen der Flüchtigkeit des Chlorrubidiums darf man keine höhere Temperatur anwenden. Aus der zurückbleibenden schwarzen Masse zieht man das Chlorrubidium durch heifses Wasser aus und dampft die Lösung im Wasserbade bis zur Trocknifs ab.

Um aus den Verbindungen des Rubidiums mit Brom, Jod und Cyan letztere zu entfernen, kann man sich unstreitig derselben Methoden wie beim Kalium bedienen (S. 10). Eben so kann gewifs das Rubidiumoxyd aus seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren, die in Alkohol löslich sind, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auf dieselbe Weise wie das Kali durch Platinchlorid gefällt und seiner Menge nach bestimmt werden.

Trennung des Rubidiums vom Kalium. — Dieselbe ist wegen der grofsen Aehnlichkeit beider mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden, dafs sie bis jetzt noch nicht durch eine directe Analyse ausgeführt werden kann. Eine Trennung, aber nicht eine quantitative, bewirkt man dadurch, dafs man beide mit Platinchlorid fällt und die gefällten Platindoppelsalze dann mit weniger Wasser kocht, als zur Lösung erforderlich ist. Dadurch löst sich vorzugsweise die Kaliumverbindung auf. Ist das Kalium gegen das Rubidium überwiegend, so setzt man überhaupt eine bei weitem geringere Menge von Platinchlorid hinzu, als zur völligen Ausfällung des Chlorkaliums nöthig ist. Man löst zu dem Ende das Salzgemenge in etwa $2\frac{1}{2}$ Theil Wasser auf, und fügt darauf Platinchlorid hinzu, in welchem ungefähr 0,03 Th. metallisches Platin enthalten sind. Man giefst die überstehende Flüssigkeit ab, sobald der gelbe Niederschlag sich gehörig abgesetzt hat, bringt ihn in eine Schale, um ihn fünf und zwanzig Male hintereinander mit kleinen Mengen von Wasser auszukochen. Man verwendet dazu ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Wasser, und nimmt die Operation am besten in einer Platinschale vor, aus der man die zum Auskochen verwandte Wassermenge jedesmal noch kochend in die anfangs vom Niederschlage decantirte Flüssigkeit abgiefst, wodurch eine neue Platinfällung aus der nun etwa 4 Theile betragenden Flüssigkeit sich absetzt. Man dampft darauf die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit so weit ab, dafs sie nach dem Zurückgiefsen auf den Niederschlag ungefähr dasselbe Volumen besitzt, wie im Beginn. Wird aus dem ausgekochten Niederschlag durch Behandlung mit Wasserstoffgas das Platin metallisch abgeschieden, in Königswasser gelöst und in Platinchlorid verwandelt, und dieses der Flüssigkeit hinzugefügt, so befindet sich der dadurch

Digitized by Google

entstehende Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit unter denselben Umständen, wie im Anfange der Untersuchung.

Nach sieben- bis achtmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der gröfste Theil des Chlorrubidiums aus dem ursprünglichen Salzgemenge ausgeschieden. Jeder der so durch Auskochung erhaltenen sieben bis acht Platinniederschläge wird in der Schale selbst, worin die Auskochung geschah, im Wasserbade getrocknet und dann auf die oben beschriebene Weise mit Wasserstoffgas behandelt. Das Chlorrubidium, welches man auf diese Weise erhält, ist nur mit 3 bis 4 Proc. Chlorkalium verunreinigt. *).

Um dies Chlorkalium gänzlich zu entfernen, löst man einen Theil des dargestellten Chlormetalls in 30 Theilen Wasser auf und vermischt die Lösung mit 30 Theilen einer wässrigen Lösung von Platinchlorid, die einen Theil metallisches Platin enthält. Beide Lösungen werden kochend mit einander gemischt. Bei dem Abkühlen bis zu 50° C. setzt sich ein schwerer sandiger gelber Niederschlag ab, der durch Wasser von 40° bis 50° leicht durch Decantiren abgewaschen werden kann. Das durch Reduction des ausgewaschenen Niederschlags im Wasserstoffstrome abgeschiedene und wieder aufgelöste Chlorrubidium wird zur völligen Entfernung des Chlorkaliums so lange als Rubidiumplatinchlorid gefällt, bis eine Probe desselben im Spectralapparat geprüft keine Spur der rothen Kaliumlinie mehr zeigt. (Bunsen).

Wenn man sich überzeugt hat, dafs in der Chlorverbindung neben Chlorrubidium nur Chlorkalium und keine andere Chlorverbindung zugegen ist, so ist die sicherste und genaueste Analyse die indirecte. In der Lösung der gewogenen Chlorverbindung wird der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt. Das Resultat kann, da das Atomgewicht des Rubidiums mehr als doppelt so grofs ist, als das des Kaliums, ein genaues sein.

Auch wenn man aus einer nicht gewogenen Menge der Chlormetalle durch Chlorplatin fällt, und das gewogene Platinsalz durch Wasserstoffgas reducirt, wobei der Gewichtsverlust in dem Chlor des mit den alkalischen Chlormetallen verbundenen Chlorplatins besteht, ergiebt sich hieraus die Menge der alkalischen Chlormetalle.

Trennung des Rubidiums vom Natrium und vom Lithium. — Sie geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Kaliums vom Natrium und Lithium durch Platinchlorid (S. 13).

*) Es enthält zugleich gewöhnlich noch etwas Chlorcaesium, von dessen Abscheidung vom Chlorrubidium erst im folgenden Abschnitt die Rede sein kann, dessen Gegenwart durch den Spectralapparat nicht gefunden werden kann, wenn Kali zugegen ist, und das erst nach Abscheidung desselben durch den Spectralapparat erkennbar wird.

Digitized by Google

V. Caesium.

Bestimmung des Caesiums und des Caesiumoxyds. — Man bestimmt dieselben auf eine gleiche Weise, wie das Kalium und Kali.

Trennung des Caesiums vom Kalium. — Die qualitative Trennung kann auf eine ähnliche Weise, wie die des Rubidiums vom Kalium geschehen. Die quantitative Bestimmung wird am besten durch die indirecte Analyse bewirkt, indem man in gewogenen Mengen der Chlormetalle das Chlor als Chlorsilber bestimmt, oder dieselben durch Platinchlorid fällt und das Platinsalz durch Wasserstoffgas reducirt.

Trennung des Caesiums vom Rubidium. — Wegen der grofsen Aehnlichkeit der Doppelsalze, welche die Chlorverbindungen dieser beiden alkalischen Metalle mit dem Platinchlorid bilden, ist nicht einmal eine ähnliche qualitative Trennung derselben möglich, wie sie bei der Trennung des Rubidiums vom Kalium beschrieben ist (S. 21), obgleich das Platinsalz des Caesiums schwerer in kochendem Wasser löslich ist, als das des Rubidiums. Nur wenn man sich vermittelst des Spectralapparats überzeugt hat, dafs in der Verbindung Rubidium und Caesium ohne Kalium enthalten sind, kann die Bestimmung der beiden alkalischen Metalle durch die indirecte Analyse geschehen. Man bestimmt entweder in einer gewogenen Menge der Platinverbindungen durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas durch den Gewichtsverlust das Chlor des Platinchlorids, oder in einer gewogenen Menge des beim Erhitzen in Wasserstoffgas zurückgebliebenen Gemenges von Chlorrubidium und von Chlorcaesium das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Die directe Trennung des Caesiums vom Rubidium kann auf die Weise geschehen, dafs man die Chlorverbindungen in schwefelsaure Salze verwandelt, die Schwefelsäure aus der Lösung derselben durch Baryterdehydrat entfernt, das in einem kleinen Ueberschufs zugesetzt wird, und die Oxydhydrate mit kohlensaurem Ammoniak in einer Silberschale bis zur Trocknifs abdampft. Die kohlensauren Salze vom Rubidium und Caesiumoxyd, welche man zuvor durch Filtration von der in kleiner Menge erzeugten kohlensauren Baryterde getrennt hat, werden völlig entwässert, und als feines Pulver 20 bis 30mal mit kochendem wasserfreien Alkohol ausgezogen, wobei das kohlensaure Caesiumoxyd sich unter Zurücklassung von kohlensaurem Rubidiumoxyd löst. (Bunsen) *).

*) Die getrennten Salze müssen im Spectralapparate auf ihre Reinheit untersucht werden. Werden sie nicht rein befunden, so mufs die Trennung durch Alkohol wiederholt werden. — Es mufs übrigens bemerkt werden, dafs diese Methode der Trennung nach Bunsen mehr zur Darstellung reiner Verbindungen als zu einer quantitativen Trennung geeignet ist.

Digitized by Google

Man kann auch nach Allen und Johnson die ungleiche Löslichkeit der sauren weinsteinsauren Salze des Rubidiums und des Caesiums zur Trennung beider Alkalien benutzen. Bunsen gründet eine Trennung beider auf der Luftbeständigkeit des sauren weinsteinsauren Rubidiumoxyds und der Zerfliefslichkeit des neutralen weinsteinsauren Caesiumoxyds. Man verwandelt die Chlorverbindungen in kohlensaure Salze. Zu der Lösung dieser fügt man etwas mehr Weinsteinsäure hinzu, als erforderlich ist, um die Caesiumverbindung grade in neutrales und die Rubidiumverbindung in saures weinsteinsaures Salz zu verwandeln. Bringt man die durch Abdampfen der Salze gewonnene zerriebene Masse auf einen Trichter, in welchem sich ein Papierfilterchen befindet, und überläfst man dieselbe einige Zeit in einer mit Wasserdampf geschwängerten Atmosphäre sich selbst, so tropft das zerfliefsende Caesiumsalz ab, während das luftbeständige saure Rubidiumsalz auf dem Trichter zurückbleibt.

Trennung des Caesiums vom Natrium und vom Lithium. — Sie geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Kaliums vom Natrium und Lithium (S. 13).

VI. Baryum.

Bestimmung der Baryterde als schwefelsaure Baryterde. — Man fügt zu der Lösung der Baryterde so lange verdünnte Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Es ist anzurathen, die Baryterde aus einer heifsen Lösung zu fällen, oder nach der Fällung das Ganze zu erwärmen, den Niederschlag sich vollkommen absetzen zu lassen und ihn mit heifsem Wasser, zu welchem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden sind, auszuwaschen. Durch den Zusatz von Säure verhindert man, dafs das Waschwasser trübe durch das Filtrum geht, was sonst häufig der Fall ist. Die schwefelsaure Baryterde wird nach dem Trocknen geglüht; das Filtrum läfst sich leicht einäschern. War die freie Schwefelsäure nicht vollständig ausgewaschen, so wird das Filtrum beim Trocknen geschwärzt. Der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde ist in Wasser und in allen verdünnten Säuren so gut wie unauflöslich; wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur können nur in Lösungen, die bedeutende Mengen von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure, von Königswasser, so wie von ammoniakalischen Salzen enthalten, sehr kleine Mengen von schwefelsaurer Baryterde aufgelöst bleiben.

Die schwefelsaure Baryterde hat eine grofse Neigung, sich bei der Fällung mit kleinen Mengen von auflöslichen, namentlich von alkalischen, Salzen so innig zu verbinden, dafs es nicht möglich ist, dieselben durch das sorgfältigste Auswaschen mit heifsem Wasser oder mit

Digitized by Google

verdünnten Säuren zu entfernen *). Selbst wenn sehr grofse Mengen des Waschwassers beim Abdampfen nicht die geringsten Spuren von Rückstand zeigen, kann ein nicht unbedeutender Alkaligehalt in der schwefelsauren Baryterde enthalten sein.

Wenn in einer Lösung aufser Baryterde keine andere feuerbeständige Base enthalten ist, so ist die durch Schwefelsäure gefällte Baryterde rein. Durch den Ueberschufs von Schwefelsäure wird die Verunreinigung der schwefelsauren Baryterde durch andere Säuren verhindert. Dies ist aber fast der einzige Fall, in dem man durch Wägung von schwefelsaurer Baryterde ein ganz richtiges Resultat erhält.

Will man in der schwefelsauren Baryterde die Menge der Baryterde bestimmen (wie dies auch geschehen mufs, wenn man von der vollkommenen Reinheit der schwefelsauren Baryterde nicht überzeugt ist), so kann man sie durch kohlensaures Kali auf trocknem und auf nassem Wege zersetzen.

Auf trocknem Wege geschieht dies, indem man die schwefelsaure Baryterde mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge in einem Platintiegel über einer Lampe schmelzt, wodurch eine vollständige Zersetzung stattfindet. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgeweicht, und die ungelöste kohlensaure Baryterde von dem schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Kali durch Behandlung mit Wasser getrennt. Man wäscht zuerst mit heifsem Wasser aus und darauf mit Wasser, das eine geringe Menge von kohlensaurem Ammoniak und von freiem Ammoniak enthält. In dem Waschwasser dürfen keine Spuren von Schwefelsäure mehr zu bemerken sein. **). Man kann aus dem Gewichte der schwach geglühten kohlensauren Baryterde die Menge der Baryterde berechnen; genauer ist es aber, dieselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde zu fällen ***). Löst sich die kohlensaure Baryterde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig auf, so ist die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde keine ganz vollkommene gewesen.

*) Die schwefelsaure Baryterde verbindet sich eben so innig auch mit Salzen der Baryterde, wenn Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz gefällt wird. Diese Verunreinigung ist von gröfserer Bedeutung, als die durch alkalische Salze.

**) Man fügt zu dem Waschwasser einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum. Es darf dadurch nicht die geringste Opalisirung entstehen.

***) Es ist bisweilen rathsam, die Menge der Schwefelsäure in dem erzeugten schwefelsauren Kali zu bestimmen. Man mufs alsdann die von der kohlensauren Baryterde filtrirten Flüssigkeiten und das Waschwasser (auch den schon vorher geprüften Theil desselben) vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde fällen.

Digitized by Google

Die schwefelsaure Baryterde kann indessen auch auf nassem Wege vollständig zersetzt werden. Man kocht sie in fein gepulvertem Zustand mit einer Lösung von kohlensaurem Kali unter öfterem Umrühren 10 Minuten hindurch und unter Erneuerung des verdampften Wassers, läfst das Ganze sich absetzen, giefst die Flüssigkeit möglichst klar ab und kocht das Ungelöste mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Kali. Man kann diese Behandlung der Sicherheit wegen noch einmal mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Kali wiederholen, oder so oft, bis in der klaren Lösung auf die erwähnte Weise keine Schwefelsäure mehr aufgefunden werden kann. Die schwefelsaure Baryterde ist nun vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt. Man wäscht sie, wie oben angegeben ist, so lange aus, bis das Waschwasser keine Spuren von Schwefelsäure mehr enthält.

Bestimmung der Baryterde als kohlensaure Baryterde. — Aus ihren Lösungen läfst sich die Baryterde durch kohlensaure Alkalien als kohlensaure Baryterde fällen, die man bei schwacher Rothgluht erhitzen (wodurch sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht verändert) und ihrem Gewicht nach bestimmen kann. Diese Methode der Bestimmung der Baryterde steht aber der vermittelst Schwefelsäure nach, und wird nur in besonderen Fällen angewandt. Zur Fällung wendet man die Lösung des Sesquicarbonats von Ammoniak an; da in dieser die kohlensaure Baryterde aber nicht vollkommen unlöslich ist, so wird zu der Lösung freies Ammoniak hinzugefügt. Die kohlensaure Baryterde wird zuerst mit Wasser und dann mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, ausgewaschen. — Enthält die Lösung, aus welcher man kohlensaure Baryterde gefällt hat, ammoniakalische Salze, so kann durch langes Stehen selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich etwas Baryterde lösen.

Um in Verbindungen der Baryterde mit organischen Säuren die Baryterde zu bestimmen, hat man nur nöthig, dieselben durch Glühen beim Zutritt der Luft in kohlensaure Baryterde zu verwandeln. Die vollständige Verbrennung der Kohle gelingt besser, als bei den Kali und Natronverbindungen, so dafs die Anwendung des salpetersauren Ammoniaks nicht nothwendig ist (S. 6). Durch das längere Glühen mit Kohle verliert indessen die kohlensaure Baryterde einen Theil der Kohlensäure. Nachdem daher die Masse durch Glühen die schwarze Farbe ganz verloren hat und weifs geworden ist, wird sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, getrocknet und schwach geglüht. Nach dem Wägen wiederholt man diese Operation, um zu sehen, ob das Gewicht dasselbe bleibt.

Bestimmung der kohlensauren Baryterde auf maafsanalytischem Wege. — Die Menge der Baryterde in der kohlensauren

Digitized by Google

Baryterde, so wie die reine Baryterde und die Hydrate derselben können maafsanalytisch auf dieselbe Weise, wie die kohlensauren Alkalien bestimmt werden (S. 6). Man übergiefst dieselben mit Wasser, fügt etwas Lackmustinctur hinzu und darauf soviel Normal-Salpetersäure oder Normal-Chlorwasserstoffsäure (welche man auf gleiche Weise wie die Normal-Schwefelsäure bereitet), bis nach dem Verjagen der Kohlensäure durch Erwärmen eine saure Reaction bleibt. Den Ueberschufs der Säure mifst man mit Normal-Natronlösung zurück.

Trennung der Baryterde von den Alkalien. — Wenn man aus der Lösung der Verbindung die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure gefällt hat, so sind die Alkalien in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Man dampft, zuletzt im Wasserbade, dieselbe bis zur Trocknifs ab, bringt den trocknen Rückstand zum Glühen, um die freie Schwefelsäure und etwa vorhandene ammoniakalische Salze zu verjagen, und behandelt die zurückbleibenden sauren schwefelsauren Alkalien mit kohlensaurem Ammoniak (S. 2), worauf man sie als neutrale Salze wägt.

Es ist indessen zu bemerken, dafs die durch Schwefelsäure gefällte Baryterde immer Alkali enthält, wenn dieses in der Lösung enthalten war. Dasselbe kann von der schwefelsauren Baryterde nicht durch das sorgfältigste Auswaschen getrennt werden. Je concentrirter die Lösungen sind, um so mehr Alkali enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde *). Die Menge der schwefelsauren Alkalien beträgt oft mehr als $1\frac{1}{2}$ Proc.

Um die schwefelsaure Baryterde von den zugleich mitgefällten schwefelsauren Alkalien zu trennen, erhitzt man sie in einer Platinschale mit so viel reiner concentrirter Schwefelsäure, dafs sie sich ganz darin auflöst **). Die Auflösung verdünnt man vorsichtig mit vielem Wasser, wodurch die schwefelsaure Baryterde vollständig ausgeschieden wird. Dieselbe wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Im Spectralapparat zeigt sie dann so geringe Spuren von Kali und Natron, dafs man diese gänzlich vernachlässigen kann. — In dem filtrirten sauren Wasser sind die Spuren der Alkalien aufgelöst, die man bei sehr genauen Analysen durch Abdampfen und Erhitzen bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure erhalten kann.

VII. Strontium.

Bestimmung der Strontianerde als schwefelsaure Strontianerde. — Da die schwefelsaure Strontianerde in Wasser etwas

*) Von der Gegenwart der Alkalien in der schwefelsauren Baryterde kann man sich sehr leicht durch den Spectralapparat überzeugen.

**) Die Schwefelsäure mufs möglichst concentrirt sein.

Digitized by Google

auflöslich, in wasserhaltigem Alkohol aber unlöslich ist, so wird zu der Lösung der Strontianerde erst Alkohol hinzugefügt (die Hälfte vom Volumen der Flüssigkeit) und darauf verdünnte Schwefelsäure. Die schwefelsaure Strontianerde wird nach dem völligen Absetzen und dem Filtriren mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Ist die freie Schwefelsäure nicht völlig ausgewaschen, so schwärzt sich das Filtrum beim Trocknen.

Man kann selbstverständlich diese Methode nicht anwenden, wenn die Lösung der Strontianerde Salze enthält, die in wasserhaltigem Alkohol nicht löslich sind. Deshalb ist auch anzurathen, den Alkohol der Lösung vor der Fällung vermittelst Schwefelsäure hinzuzufügen.

Die schwefelsaure Strontianerde verbindet sich, wenn die Lösung feuerbeständige Basen enthält, bei ihrer Fällung durch Schwefelsäure weniger, als dies bei der schwefelsauren Baryterde der Fall ist, mit schwefelsauren Basen. Wenn indessen in der Lösung bedeutende Mengen von starken Basen enthalten sind, so kann auch die schwefelsaure Strontianerde selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen nicht unbedeutende Mengen von andern schwefelsauren Salzen enthalten. In diesem Falle mufs bei genauen Analysen die erhaltene schwefelsaure Strontianerde auf die weiter unten angeführte Weise in kohlensaure Strontianerde verwandelt werden.

Sind in der Lösung neben der Strontianerde nur flüchtige Säuren vorhanden und nur geringere Mengen von ammoniakalischen Salzen, so kann man, nach dem Zusetzen von Schwefelsäure, das Ganze bis zur Trocknifs abdampfen, von der trocknen Masse den Ueberschufs der Schwefelsäure und das schwefelsaure Ammoniak durch Erhitzen verjagen, und sodann das Gewicht der schwefelsauren Strontianerde bestimmen. Ist indessen die Menge der ammoniakalischen Salze bedeutend, so thut man wohl, vor dem Zusetzen der Schwefelsäure bis zur Trocknifs abzudampfen, die ammoniakalischen Salze durch Erhitzen zu verjagen, dann Schwefelsäure hinzuzufügen, die schwefelsaure Strontianerde bis zum Glühen zu erhitzen und ihr Gewicht zu bestimmen. Es ist dieser Gang vorzuziehen, weil es sehr unangenehm ist, eine grofse Menge von schwefelsaurem Ammoniak durch Erhitzen zu verjagen.

Wenn in der schwefelsauren Strontianerde die Menge der Strontianerde bestimmt werden soll, so kann die Zersetzung derselben leichter als die der schwefelsauren Baryterde bewerkstelligt werden. Sie kann auf trocknem und auf nassem Wege zerlegt werden.

Auf trocknem Wege schmelzt man die schwefelsaure Strontianerde mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse auf gleiche Weise, wie die mit

Digitized by Google

kohlensaurem Kali geschmolzene Baryterde (S. 25) und bestimmt auch ebenso die Menge der kohlensauren Strontianerde. Man braucht indessen letztere nur mit reinem und nicht mit Wasser auszuwaschen, das kohlensaures Ammoniak enthält. Die erhaltene kohlensaure Strontianerde darf nur schwach geglüht werden.

Weit leichter und einfacher indessen kann die schwefelsaure Strontianerde auf nassem Wege zersetzt werden. Man übergiefst sie mit einer etwas concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man eine geringe Menge von freiem Ammoniak hinzugefügt hat, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren 4 Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf man filtrirt und die erzeugte kohlensaure Strontianerde so lange auswäscht, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr entdeckt werden kann. Man kann die kohlensaure Strontianerde nach schwachem Glühen wägen oder nach Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure durch Alkohol und verdünnte Schwefelsäure sie als schwefelsaure Strontianerde fällen. Die kohlensaure Strontianerde mufs sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure lösen, sonst ist die Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde nicht vollständig erfolgt.

Wenn man die Strontianerde als schwefelsaures Salz aus einer Lösung gefällt hat, welche viele feuerbeständige Basen enthält, so ist, wie schon oben erwähnt, anzurathen, die schwefelsaure Strontianerde auf die erwähnte Weise durch kohlensaures Ammoniak zu zersetzen und die erhaltene kohlensaure Strontianerde nach ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure wiederum in schwefelsaure Strontianerde zu verwandeln. In der von der kohlensauren Strontianerde getrennten Flüssigkeit können die geringen Mengen der Basen, welche mit der schwefelsauren Strontianerde zugleich gefällt waren, bestimmt werden.

Bestimmung der Strontianerde als kohlensaure Strontianerde. — Aus ihren Lösungen läfst sich die Strontianerde durch kohlensaure Alkalien als kohlensaure Strontianerde fällen, die man nach schwachem Glühen ihrem Gewichte nach bestimmen kann. Durch gelindes Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht; hat man sie indessen sehr stark geglüht, so mufs sie auf gleiche Weise, wie kohlensaure Baryterde, mit einer kleinen Menge von kohlensaurem Ammoniak behandelt werden. Dies ist besonders nothwendig, wenn Salze der Strontianerde mit organischen Säuren durch Glühen an der Luft in kohlensaure Strontianerde umgewandelt sind. Statt dessen kann man auch die kohlensaure Strontianerde durch Weifsglühhitze in Strontianerde verwandeln und als solche wägen.

Die Fällung der Strontianerde als kohlensaure Strontianerde giebt genauere Resultate als die Fällung der kohlensauren Baryterde (S. 26). Sie wird daher häufig angewandt, besonders in Fällen, wo das Zu-

Digitized by Google

setzen von Alkohol und daher die Bestimmung der Strontianerde als schwefelsaure Strontianerde Schwierigkeiten verursacht.

Maafsanalytische Bestimmung der kohlensauren Strontianerde. — Sie geschieht wie die der kohlensauren Baryterde (S. 26) und die der kohlensauren Alkalien (S. 6).

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Dieselbe kann nach mehreren Methoden bewerkstelligt werden.

Nach einer häufig angewandten Methode trennt man Baryterde von Strontianerde dadurch, dafs man beide in Chlormetalle verwandelt, deren Gewicht man bestimmt, und diese dann mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das wasserfreie Chlorbaryum unlöslich, das Chlorstrontium hingegen löslich ist. Beides ist aber nicht vollkommen richtig, und diese Methode der Trennung ist nur eine annähernde und nicht zu empfehlen.

Besser ist die Methode der Trennung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Man löst beide Erden in Chlorwasserstoffsäure oder in Essigsäure auf, wobei man einen unnützen Ueberschufs besonders der erstern Säure vermeidet, fügt dann Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, und, da das erzeugte Kieselfluorbaryum nicht ganz unlöslich in Wasser ist, auch Alkohol, etwa ein Viertel bis ein Drittel Volumen von der zu fällenden Flüssigkeit. Der Niederschlag des Kieselfluorbaryums setzt sich nicht sogleich ab sondern erst nach längerer Zeit. Er wird mit wasserhaltigem Alkohol auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen und bei 100° getrocknet und gewogen. — Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abgedampft; die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontianerde besteht, wird geglüht und gewogen. Sind aber in der Lösung Salze mit feuerbeständigen Basen enthalten, so mufs die Strontianerde aus der Lösung durch Alkohol und Schwefelsäure gefällt werden.

Sind Baryterde und Strontianerde in einer sehr verdünnten wässrigen Lösung enthalten, so ist anzurathen, dieselbe erst durch Abdampfen zu concentriren, oder wenigstens nach dem Zusetzen von Kieselfluorwasserstoffsäure zu erhitzen, wodurch die Ausscheidung des Kieselfluorbaryums sehr befördert wird. Nach dem Erhitzen erst wird die gehörige Menge von Alkohol hinzugefügt.

Bei Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist zu bemerken, dafs dieselbe nur in frisch bereitetem Zustande angewandt werden mufs, und dafs eine lange in gläsernen Gefäfsen aufbewahrte Säure Kalkerde und andere Basen aus dem Glase aufgenommen hat. Aus diesem Grunde besonders, aber auch aus andern, ist diese Methode weniger als die folgende zu empfehlen.

Man kann die beiden Erden gut und sicher durch das verschiedene Verhalten der schwefelsauren Salze von einander trennen.

Digitized by Google

Hat man beide als trockne schwefelsaure Salze zu untersuchen, so werden dieselben in fein gepulvertem Zustand nach dem Wägen mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man etwas freies Ammoniak gesetzt hat, bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und damit sechs Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Während die schwefelsaure Baryterde durch das kohlensaure Ammoniak gar nicht verändert wird, verwandelt sich die schwefelsaure Strontianerde dadurch in kohlensaure Strontianerde. Es wird darauf das Ungelöste so lange ausgewaschen, zuerst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, das etwas kohlensaures Ammoniak enthält, und zuletzt mit reinem Wasser, bis das Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr enthält. Man behandelt dann die Mengung von schwefelsaurer Baryterde und kohlensaurer Strontianerde mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche letztere löst und erstere ungelöst zurückläfst, die nach dem Auswaschen und schwachen Glühen ihrem Gewicht nach bestimmt wird. Aus der Lösung wird die Strontianerde auf die oben erörterte Weise durch Alkohol und Schwefelsäure gefällt *).

Statt des kohlensauren Ammoniaks kann man zur Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde eine Lösung von kohlensaurem Kali anwenden, welches bei gewöhnlicher Temperatur die schwefelsaure Baryterde nicht zersetzt. Hierbei mufs man indessen darauf sehen, dafs die Temperatur der Luft nicht zu hoch ist, denn in heifsen Sommermonaten findet allerdings eine sehr geringe Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch kohlensaures Kali statt. Man mufs dann das Gefäfs durch kaltes Wasser abkühlen. Die Anwendung des kohlensauren Kalis hat indessen keine Vorzüge vor der des kohlensauren Ammoniaks. — Eine Lösung von kohlensaurem Natron eignet sich weniger zur Zersetzung.

Man kann die Untersuchung in kürzerer Zeit beenden, wenn man die schwefelsauren Erden mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, zu welcher man ungefähr ein Drittel oder etwas mehr von schwefelsaurem Kali hinzugefügt hat, einige Zeit, ungefähr 10 Minuten hindurch, kocht. Nach dem Absetzen kann man die Flüssigkeit abgiefsen und das Ungelöste noch einmal mit einer Lösung von kohlensaurem und von schwefelsaurem Kali kochen, was indessen kaum nöthig ist. Die schwefelsaure Baryterde ist hierdurch gar nicht verändert, die schwefel-

*) Es kann bisweilen von Interesse sein, die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche mit der Strontianerde verbunden war. Man mufs dann die filtrirte Lösung mit dem Waschwasser mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen. Man fügt die geringe Menge des Waschwassers hinzu, welches auf Gegenwart von Schwefelsäure geprüft worden ist.

Digitized by Google

saure Strontianerde aber in kohlensaure Strontianerde verwandelt worden. Man wäscht das Ungelöste so lange aus, bis in dem Waschwasser keine Spuren von Schwefelsäure mehr zu entdecken sind, behandelt dann den Rückstand mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verfährt so, wie oben angegeben ist *).

Nach diesen beschriebenen Methoden kann namentlich auch der in der Natur vorkommende Schwerspath untersucht und ein etwaiger Gehalt an schwefelsaurer Strontianerde darin bestimmt werden.

Sind beide Erden, Baryterde und Strontianerde, in einer Lösung enthalten, so können sie auf verschiedene Weise von einander geschieden werden. Man fügt zur Lösung kohlensaures und schwefelsaures Kali in dem oben angeführten Verhältnifs und kocht, worauf man so verfährt, wie so eben erörtert ist.

Oder man setzt zur Lösung verdünnte Schwefelsäure, sodann kohlensaures Ammoniak und läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren mehrere Stunden hindurch stehen, worauf man das Ungelöste mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange auswäscht, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthält. Aus dem Ungelösten wird sodann die kohlensaure Strontianerde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, und so verfahren, wie oben angegeben ist.

Am zweckmäfsigsten verfährt man indessen auf folgende Weise: Zu der Lösung beider Erden, sie mag neutral oder sauer sein, fügt man eine Lösung von schwefelsaurem und von kohlensaurem Ammoniak. Man mufs selbstverständlich von letzterem mehr hinzufügen, wenn die Lösung sehr sauer ist. Man läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden hindurch stehen, filtrirt sodann und wäscht so lange aus, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthält. Der Rückstand besteht aus kohlensaurer Strontianerde und schwefelsaurer Baryterde.

Eine von Smith empfohlene Methode der Trennung der beiden Erden liefert nur ein annähernd richtiges Resultat und mufs daher den beschriebenen Methoden nachgesetzt werden. Die beiden Erden müssen in der Lösung als neutrale Salze enthalten sein. Die Lösung wird mit vielem Wasser verdünnt und mit einer sehr verdünnten Lösung von neutralem chromsauren Kali, welches frei von schwefelsaurem Kali sein mufs, versetzt, wodurch die Baryterde als chromsaure Baryterde gefällt, und nach dem Auswaschen, Trocknen und schwachen Glühen ihrem Gewicht nach bestimmt wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird die Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Immer aber

*) Die Anwendung dieser Methode hat den Nachtheil, dafs man die Schwefelsäure der zersetzten schwefelsauren Strontianerde nicht bestimmen kann.

Digitized by Google

erhält man, selbst wenn man sehr verdünnte Lösungen anwendet, nach dieser Methode zu viel Baryterde, weil mit der chromsauren Baryterde immer etwas chromsaure Strontianerde niederfällt.

In vielen Fällen kann man sehr genau die beiden Erden ihrer Menge nach durch die indirecte Analyse finden. Hat man beide in kohlensaurem Zustande, so verwandelt man sie nach der Wägung in Chlormetalle und bestimmt den Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber. Wegen der ziemlich bedeutenden Verschiedenheit der Atomgewichte des Baryums und des Strontiums kann die indirecte Analyse gute Resultate geben.

Trennung der Strontianerde von den Alkalien. — Wenn man die Lösung der Basen mit Alkohol, und zwar mit der Hälfte von dem Volumen der Flüssigkeit, und sodann mit Schwefelsäure versetzt, so wird die Strontianerde als schwefelsaure gefällt; dieselbe wird mit geringeren Mengen von schwefelsauren Alkalien niedergeschlagen, als die schwefelsaure Baryterde unter gleichen Verhältnissen (S. 27), so dafs man bei den meisten Analysen den Alkaligehalt in der schwefelsauren Strontianerde vernachlässigen kann. Die angewandte Lösung mufs nicht zu concentrirt sein, weil sonst auch schwefelsaure Alkalien gefällt werden können. Bei sehr genauen Analysen kann man die erhaltene schwefelsaure Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak auf die oben S. 29 angeführte Weise zersetzen, und in der von der kohlensauren Strontianerde getrennten Flüssigkeit die Spuren der schwefelsauren Alkalien bestimmen.

Die von der schwefelsauren Strontianerde getrennte Flüssigkeit wird im Wasserbade zuerst bei einer sehr niedrigen Temperatur (bei 48 bis 50°) abgedampft, um den Alkohol zu verjagen. Man dampft sodann bis zur Trocknifs und bestimmt die Alkalien als neutrale schwefelsaure Salze (S. 2).

Die Trennung der Strontianerde von den Alkalien kann auch durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit einem Zusatz von freiem Ammoniak bewirkt werden. Die kohlensaure Strontianerde wird sogar weniger als die schwefelsaure Strontianerde bei der Fällung durch kleine Mengen von Alkalien verunreinigt. Die abfiltrirte Flüssigkeit mufs im Wasserbade zuerst bei einer sehr niedrigen Temperatur, bei ungefähr 30° bis 40°, abgedampft werden, um das Sprützen, welches die entweichende Kohlensäure verursachen kann, zu verhüten. Man dampft bis zur Trocknifs ab und verjagt die ammoniakalischen Salze durch Glühen. Die Alkalien bleiben dann mit der stärksten Säure, die in der Lösung enthalten war, verbunden zurück, wenn sie mit derselben ein Salz bilden, das beim Glühen sich nicht zersetzt. Jedenfalls ist es am besten, nach der Verjagung der ammoniakalischen

Digitized by Google

Salze die Alkalien in schwefelsaure zu verwandeln und als solche zu bestimmen.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde und den Alkalien. — Man fällt zuerst durch Alkohol und verdünnte Schwefelsäure die Baryterde und die Strontianerde gemeinschaftlich, trennt diese nach oben angeführten Methoden, und bestimmt in der von den schwefelsauren Erden getrennten Flüssigkeit die Alkalien.

VIII. Calcium.

Bestimmung der Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde. — Wie die Strontianerde kann auch die Kalkerde durch Alkohol und Schwefelsäure vollständig gefällt werden, nur gehört zur völligen Ausscheidung der schwefelsauren Kalkerde mehr Alkohol. Man fügt zu der zu fällenden Lösung das $1\frac{1}{2}$ fache Volumen an Alkohol (vom spec. Gewicht 0,83), filtrirt den Niederschlag nach 8 Stunden und wäscht ihn mit wasserhaltigem Alkohol (1 Vol. Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol) aus. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filtrum für sich, befeuchtet die Asche mit etwas Schwefelsäure, verjagt dieselbe, fügt den Niederschlag hinzu und glüht nicht zu stark.

Man kann auf diese Weise die Kalkerde fällen, wenn in der Lösung keine Substanzen vorhanden sind, die in wasserhaltigem Alkohol unlöslich sind. Die schwefelsaure Kalkerde fällt, wenn die Lösung alkalische Salze enthält, weit reiner nieder, als unter ähnlichen Verhältnissen die schwefelsaure Baryterde und selbst die schwefelsaure Strontianerde.

Abscheidung der Kalkerde als oxalsaure Kalkerde. — Die gewöhnliche und zweckmäfsigste Methode, die Kalkerde aus ihren Lösungen zu fällen und quantitativ zu bestimmen, ist, sie durch oxalsaures Ammoniak als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Ist die Lösung sauer, so wird sie durch Ammoniak etwas übersättigt, und dann eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak so lange hinzugefügt, als noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller aus einer erwärmten Lösung ab. Man darf ihn erst nach mehreren Stunden und nicht vor dem vollständigen Absetzen filtriren.

Man kann statt des oxalsauren Ammoniaks sich auch einer Lösung von freier Oxalsäure bedienen, die man zu der ammoniakalischen Lösung hinzufügt, wobei nur beachtet werden mufs, dafs die Lösung, wenn auch nur schwach, alkalisch bleibt. Man kann sich auch selbst des gewöhnlichen sauren oxalsauren Kalis bedienen, wenn nicht in der Lösung aufser der Kalkerde noch Alkalien bestimmt werden sol-

Digitized by Google

len, ohne befürchten zu brauchen, dafs der Niederschlag nach dem völligen Auswaschen Kali enthält.

Die Lösung kann ammoniakalische und andere Salze enthalten, dieselben wirken nicht auflösend auf die oxalsaure Kalkerde.

Die oxalsaure Kalkerde kann nach dem Trocknen nicht als solche mit Sicherheit gewogen werden, weil sie ihren Wassergehalt sehr schwierig und selbst nach anhaltendem Erwärmen nicht vollständig verliert.

Am zweckmäfsigsten erhitzt man die getrocknete oxalsaure Kalkerde in einem Platintiegel zuerst schwach und dann bis zum anfangenden Weifsglühen, wodurch sie sich in reine Kalkerde verwandelt, deren Gewicht man bestimmt. Es gehört dazu indessen ein kleines Gebläse, durch welches man den Tiegel 10 Minuten hindurch im Glühen erhält. Die aus der oxalsauren Kalkerde zuerst entstandene kohlensaure Kalkerde verliert dadurch so vollständig die Kohlensäure, dafs ein nochmaliges Glühen keine Gewichtsabnahme mehr hervorbringt. Man läfst die Kalkerde im gut bedeckten Tiegel über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure erkalten und wägt sie nach zehn Minuten oder einer Viertelstunde; sie löst sich in Chlorwasserstoffsäure ohne das mindeste Brausen vollständig auf.

In Ermangelung eines kleinen Gebläses mufs man die oxalsaure Kalkerde in kohlensaure Kalkerde verwandeln, deren Gewicht bestimmen, und daraus das der Kalkerde berechnen. Diese Methode wurde früher allein nur angewandt. Man erhitzt zu dem Ende die oxalsaure Kalkerde nach dem Trocknen in einem Platintiegel über einer Lampe bei dunkler Rothglühhitze. Je vorsichtiger dies geschieht, von um so weifserer Farbe ist die erzeugte kohlensaure Kalkerde. Da indessen gewöhnlich durch ein schnelleres Erhitzen eine geringe Menge von freier Kohle sich ausscheidet, und die kohlensaure Kalkerde gräulich färbt, so mufs man den Zutritt der Luft befördern und die Hitze so verstärken, dafs die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Dadurch wird indessen etwas Kohlensäure ausgetrieben, weshalb man die kohlensaure Kalkerde mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, sie bei sehr gelinder Wärme (um ein Sprützen zu vermeiden) am besten im Wasserbade trocknet und über einer Lampe etwas erhitzt, doch nicht bis zum Glühen. Diese Operation wiederholt man, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

Von diesen beiden Methoden ist die erstere vorzuziehen, da sie in weit kürzerer Zeit als die zweite ausgeführt werden kann.

Man verwandelt bisweilen die geglühte oxalsaure Kalkerde in schwefelsaure Kalkerde oder selbst auch in Chlorcalcium, um mit Sicherheit das Gewicht der Kalkerde zu bestimmen; jedoch ist dies nicht zu empfehlen.

Digitized by Google

Abscheidung der Kalkerde als kohlensaure Kalkerde. — In mehreren Fällen bestimmt man die Kalkerde als kohlensaure, indem man sie aus ihren Lösungen durch kohlensaure Alkalien fällt. Man wählt dazu immer kohlensaures Ammoniak, obgleich nach gehörigem Auswaschen die kohlensaure Kalkerde nicht kohlensaures Kali oder Natron enthält, wenn diese zur Fällung angewandt werden. Man fügt, da das kohlensaure Ammoniak aus Sesquicarbonat besteht, etwas freies Ammoniak hinzu. Der Niederschlag ist anfangs voluminös, fällt aber nach längerem Stehen zusammen, und läfst sich dann gut filtriren. Man läfst bei gewöhnlicher Temperatur, und nicht bei erhöhter, den Niederschlag sich absetzen. Wenn man das Ganze sehr lange vor dem Filtriren stehen läfst, so kann, wenn der Ueberschufs des kohlensauren Ammoniaks sich verflüchtigt hat, die kohlensaure Kalkerde zersetzend auf die in der Lösung enthaltenen ammoniakalischen Salze wirken, und eine sehr geringe Menge von Kalkerde sich auflösen. Es wird das natürlich sehr befördert, wenn das Ganze an einem etwas erwärmten Orte steht. Man vermeidet dies, wenn man darauf sieht, dafs in der Lösung immer etwas freies kohlensaures Ammoniak enthalten ist.

Die erhaltene kohlensaure Kalkerde kann schon nach starkem Trocknen gewogen werden, besser ist es, man erwärmt sie mit der Lampe, ohne den Tiegel bis zur dunklen Rothglühhitze zu bringen. Zweckmäfsiger ist es jedoch, da immer beim Einäschern des Filtrums sich Kalkerde bildet, sie durch Hülfe eines kleinen Gebläses in reine Kalkerde zu verwandeln.

Die angegebenen Methoden, die Kalkerde als oxalsaure und als kohlensaure Kalkerde zu fällen, sind nicht anwendbar, wenn die Kalkerde in sauren Lösungen an Phosphorsäure oder an eine andere Säure gebunden ist, mit welcher sie eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet, die durch eine freie Säure gelöst wird. In diesem Falle mufs die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt werden. Die Trennung der Kalkerde von der Phosphorsäure wird weiter unten ausführlich erörtert.

Die Verbindungen der Kalkerde mit organischen Säuren werden beim Zutritt der Luft im Platintiegel geglüht. Durch längeres Glühen kann man, wenn man den Zutritt der Luft sehr befördert, die Kohle gänzlich verbrennen. Man verstärkt dann entweder vermittelst eines Gebläses die Hitze bis zum anfangenden Weifsglühen, um die Kalkerde als reine Kalkerde bestimmen zu können, oder man befeuchtet nach Verbrennung der Kohle den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak, und verfährt wie oben S. 35 angeführt ist, um die Kalkerde als kohlensaure zu wägen.

Maafsanalytische Bestimmung der Kalkerde. — Die Be-

Digitized by Google

stimmung der Kalkerde im Aetzkalk, im Kalkerdehydrat und in der kohlensauren Kalkerde auf maafsanalytischem Wege geschieht wie die der Baryterde und der Alkalien (S. 26 und S. 6).

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Zur Trennung benutzt man das verschiedene Verhalten der salpetersauren Salze gegen Alkohol. Sind die Basen in einer Auflösung enthalten, so werden sie durch kohlensaures Ammoniak mit einem kleinen Zusatze von freiem Ammoniak gefällt; die kohlensauren Erden werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer Flasche, die verschlossen werden kann, im Wasserbade bis zur völligen Trockenheit abgeraucht, und die Flasche darauf sogleich verschlossen. Nach dem Erkalten wird die Salzmasse mit einer geringen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen von wasserfreiem Alkohol und Aether übergossen, die Flasche verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst bleibt. Wenn sich diese völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit ätherhaltigem Alkohol darauf, und wäscht damit aus; während des Filtrirens wird der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt. Man trocknet die salpetersaure Strontianerde bei 100° und wägt sie. Zur gröfseren Sicherheit kann man dieselbe in schwefelsaure Strontianerde verwandeln, und deren Gewicht bestimmen. — Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, bei sehr gelinder Hitze wird daraus der Aether und der Alkohol verjagt, und die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde gefällt. Man kann auch unmittelbar aus der alkoholischen Lösung des Kalkerdesalzes durch verdünnte Schwefelsäure die Kalkerde als schwefelsaure fällen *).

Wenn die beiden Basen als Chlormetalle vorhanden sind, so ist es nicht nöthig, dieselben erst in kohlensaure und sodann in salpetersaure Salze zu verwandeln. Setzt man zu den festen Chlormetallen oder zu der Lösung derselben Salpetersäure, und dampft im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, so sind die Chlormetalle in salpetersaure Salze verwandelt worden. Ganz vollkommen ist dies geschehen, wenn man die bis zur Trocknifs abgedampften Chlormetalle noch einmal mit Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,2) übergiefst und im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft.

*) Man hat früher nach Stromeyer bei dieser Trennung der Strontianerde von der Kalkerde nur wasserfreien Alkohol angewandt. Die salpetersaure Strontianerde kann sich indessen schon in 8500 Theilen von wasserfreiem Alkohol lösen, während sie erst in etwa 60000 Theilen ätherhaltigen Alkohols löslich ist, in welchem sich die salpetersaure Kalkerde vollkommen klar löst.

Digitized by Google

Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn kleine Mengen von Strontianerde von gröfseren Mengen von Kalkerde zu trennen sind. Sind beide in mehr gleichen Mengen vorhanden, so kann man sich der indirecten Analyse bedienen. Man kann entweder beide Basen als kohlensaure Salze fällen, und in dem Gemenge nach dem Wägen genau die Kohlensäure (nach Methoden, welche bei der Bestimmung derselben weiter unten angegeben sind) bestimmen, oder aus dem Gemenge der kohlensauren Salze in einem kleinen Platintiegel vermittelst eines Gebläses die Kohlensäure austreiben. Auf diese letztere Weise ist selbst die in der Natur vorkommende kohlensaure Strontianerde, welche oft nicht bedeutende Mengen von kohlensaurer Kalkerde enthält, mit Genauigkeit untersucht.

Eine andere Trennung der Strontianerde von der Kalkerde kann darauf begründet werden, dafs die schwefelsaure Strontianerde aus einer Lösung vollständig gefällt werden kann, wenn diese mit einer etwas concentrirten Lösung eines schwefelsauren Alkalis vermischt wird, während die schwefelsaure Kalkerde durch das schwefelsaure Alkali leichter gelöst wird. Am zweckmäfsigsten wählt man dazu schwefelsaures Ammoniak. Fügt man dasselbe zu einer Lösung eines Strontianerdesalzes, so wird der allergröfste Theil der Strontianerde als schwefelsaure gefällt, und der kleine Theil der schwefelsauren Strontianerde, welcher aufgelöst bleibt, bildet bei längerem Stehen, schneller beim Kochen, mit dem schwefelsauren Alkali ein Doppelsalz, das unlöslich in der Lösung des schwefelsauren Alkalis ist. Die Kalkerde eines Kalkerdesalzes bildet aber mit schwefelsaurem Alkali ein Doppelsalz, das in der Lösung desselben löslicher ist als in Wasser. Gründet man hierauf eine Trennung, so erhält man indessen nur annähernde, und nicht so genaue Resultate, wie durch die oben erwähnte Methode.

T r e n n u n g d e r K a l k e r d e v o n d e r B a r y t e r d e. — Die Trennung kann wie die der Strontianerde von der Baryterde ausgeführt werden. Die beiden Basen als Chlormetalle von einander durch wasserfreien Alkohol zu trennen, giebt ein eben so wenig befriedigendes Resultat, wie die Trennung des Chlorbaryums vom Chlorstrontium (S. 30). Besser ist die Methode der Trennung durch Kieselfluorwasserstoffsäure; man verfährt dabei gerade so wie bei der Trennung der Baryterde von der Strontianerde (S. 30). Die beste Trennungsmethode indessen ist folgende:

Hat man beide Erden als trockne schwefelsaure Salze, so verfährt man eben so wie bei der Trennung der schwefelsauren Strontianerde von der schwefelsauren Baryterde (S. 31), wobei nur zu bemerken, dafs die schwefelsaure Kalkerde schneller durch kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzt wird, als die schwefelsaure Stron-

Digitized by Google

tianerde. Auch wenn die beiden Erden in einer Lösung enthalten sind, verfährt man ganz so, wie S. 32 erörtert ist.

Nach einer älteren Methode trennte man Baryterde von der Kalkerde auf die Weise, dafs man die Lösung mit sehr vielem Wasser verdünnte, sodann durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde fällte, und die schwefelsaure Kalkerde aufgelöst zu erhalten suchte. Diese Methode giebt aber in den meisten Fällen keine genauen Resultate, weil man nicht dahin gelangen kann, die schwefelsaure Baryterde, wenn sie mit einer auch nur geringen Menge von schwefelsaurer Kalkerde gefällt ist, durch Auswaschen auch mit heifsem Wasser vollständig von letzterer zu befreien. Nur in einer Lösung, welche sehr viel Kalkerde und nur kleine Mengen von Baryterde gelöst enthält, kann man letztere ziemlich sicher abscheiden, wenn man nach grofser Verdünnung sie mit einem oder einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Sind beide Erden an Phosphorsäure oder an eine andere in Alkohol lösliche Säure gebunden, welche mit ihnen in Wasser unlösliche Verbindungen bildet, und in einer sauren Flüssigkeit von einander zu scheiden, so fällt man aus der sauren Lösung die Baryterde und Kalkerde gemeinschaftlich durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol (S. 34). Sind die Lösungen zu verdünnt, so können sie vor dem Fällen erst durch Abdampfen concentrirt werden. Die schwefelsauren Erden werden nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol am besten durch kohlensaures Ammoniak von einander getrennt.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und Baryterde. — Man fällt die drei Basen durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol, behandelt die schwefelsauren Erden mit kohlensaurem Ammoniak (S. 31) und löst nach dem Auswaschen die entstandene kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Strontianerde in verdünnter Salpetersäure auf. Die salpetersauren Salze werden wie oben S. 37 angegeben von einander geschieden.

Trennung der Kalkerde von den Alkalien. — Man fällt die Kalkerde aus der Lösung durch oxalsaures Ammoniak, dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs und glüht die trockne Masse. Man erhält so das Alkali mit der Säure verbunden, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden war, wenn beide eine Verbindung geben, die durch die Hitze nicht zersetzt wird. Es ist indessen schon oben S. 4 bemerkt, dafs die alkalischen Chlormetalle durch Erhitzen mit oxalsaurem Ammoniak theilweise zersetzt werden. Besondere Vorsicht hat man anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt ist, die Schwefelsäure oder schwefelsaures Ammoniak enthält.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde oder Baryterde und von den Alkalien. — Man fällt entweder sämmt-

Digitized by Google

liche Erden durch kohlensaures Ammoniak mit einem Zusatz von Ammoniak, und trennt die Erden nach früher angegebenen Methoden; durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstands erhält man die Alkalien, die man dann als schwefelsaure bestimmen kann. Oder man fällt durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol die Erden gemeinschaftlich, welche man, wie S. 39 angegeben ist, trennt, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien als schwefelsaure Salze (S. 2).

IX. Magnesium.

Bestimmung der Magnesia als schwefelsaure Magnesia. — Ist Magnesia mit flüchtigen Säuren verbunden in einer Lösung enthalten, die sonst nur ammoniakalische Salze und keine feuerbeständigen Bestandtheile enthält, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, glüht den trocknen Rückstand, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen, befeuchtet die erkaltete Masse vorsichtig mit etwas verdünnter Schwefelsäure, dampft ab und glüht die trockne Masse, aber nur gelinde, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen. Glüht man zu stark und anhaltend, so kann ein kleiner Theil der Schwefelsäure verflüchtigt werden, und die schwefelsaure Magnesia löst sich dann, auch nach längerem Stehen, nicht vollständig in Wasser auf.

Fällung der Magnesia als kohlensaure Magnesia. — Wenn in einer Lösung neben Magnesia alkalische Salze enthalten sind, so kann man, wie das früher gebräuchlich war, die Magnesia durch eine Lösung von kohlensaurem Kali als eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat fällen. Da beim Fällen Kohlensäure frei wird, die mit dem Ueberschufs des kohlensauren Kalis zweifach kohlensaures Kali bildet, welches Magnesia auflöst, so dampft man fast bis zur Trocknifs ab, setzt darauf heifses Wasser hinzu und wäscht die ausgeschiedene kohlensaure Magnesia mit heifsem Wasser aus, da die Magnesia durch kälteres Wasser merklich mehr als durch heifses aufgelöst wird.

Es ist nicht zweckmäfsig, statt des kohlensauren Kalis kohlensaures Natron anzuwenden. Letzteres bildet mit der kohlensauren Magnesia leicht eine Doppelverbindung, welche schwer durch Wasser zersetzt wird.

Enthält die Lösung der Magnesia ammoniakalische Salze, wie dies gewöhnlich oder doch sehr häufig der Fall ist, so mufs eine solche Menge von kohlensaurem Kali hinzugefügt werden, dafs jene dadurch vollständig zersetzt werden.

Die erhaltene kohlensaure Magnesia wird geglüht, wodurch sie sich in reine Magnesia verwandelt, und ihrem Gewichte nach bestimmt.

Digitized by Google

Schon bei einer nicht sehr starken Rothglühhitze werden die Kohlensäure und das Wasser vollständig verjagt.

Man mufs nach dem Wägen die Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auflösen, wobei kein Brausen stattfinden darf. Die Lösung mufs klar sein; häufig bleibt eine Spur von Kieselsäure ungelöst, die gewöhnlich vom kohlensauren Kali herrührt.

Statt des kohlensauren Kalis kann man sich zur Fällung der Magnesia des Kalihydrats bedienen. Man erhält indessen dann Magnesiahydrat, das in Wasser etwas löslicher ist, als die Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat, aber auch wie dieses in heifsem Wasser weit schwerlöslicher ist, als in Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Die Magnesia kann aus ihren Lösungen vollständig durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden, und dieser Art der Fällung bedient man sich jetzt vielfach bei ihrer Trennung von den Alkalien.

Die Lösung des kohlensauren Ammoniaks bereitet man, indem man 230 Grm. käufliches anderthalbfach kohlensaures Ammoniak in Stücken in 180 C.C. Ammoniakflüssigkeit von dem spec. Gewicht 0,92 und in so viel Wasser löst, dafs die Lösung ein Liter beträgt. Die Magnesia, welche gefällt werden soll, mufs in einer möglichst concentrirten Lösung enthalten sein. Ist dieselbe sauer, so wird sie durch Ammoniak neutralisirt oder etwas damit übersättigt. Man fügt dann einen grofsen Ueberschufs von der Lösung des neutralen kohlensauren Ammoniaks hinzu. Es entsteht dadurch zuerst ein voluminöser Niederschlag, der durch starkes Umrühren sich vollständig auflöst. Nach einiger Zeit sondert sich aber ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge sich mit der Zeit vermehrt, und der aus dem Doppelsalze von neutralem kohlensaurem Ammoniumoxyd und neutraler kohlensaurer Magnesia besteht, welches in einer concentrirten Lösung von neutralem kohlensaurem Ammoniak unlöslich ist. Der Sicherheit wegen läfst man das Ganze 24 Stunden hindurch stehen; wahrscheinlich ist die Hälfte und selbst der vierte Theil der Zeit zur völligen Ausfällung genügend. Man wäscht den Niederschlag mit der concentrirten Fällungsflüssigkeit aus, was in kurzer Zeit geschehen ist.

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht; er besteht nach dem Glühen aus reiner Magnesia.

Es ist eigentlich nicht nöthig, dafs der durch die Fällungsflüssigkeit zuerst entstehende voluminöse Niederschlag sich vollständig wieder auflöst, da derselbe in der Flüssigkeit allmälig seine voluminöse Beschaffenheit verliert und krystallinisch wird. Sicherer aber ist es, die vollständige Lösung des zuerst entstandenen voluminösen Niederschlags durch ein Uebermaafs der Fällungsflüssigkeit zu bewirken.

Die körnig krystallinische Beschaffenheit des Niederschlags, sein

Digitized by Google

lockeres Ansitzen an den Wänden der Gefäfse, so dafs er leicht sich auf das Filtrum bringen läfst, und sein leichtes Auswaschen empfehlen diese Methode, die Magnesia aus Flüssigkeiten abzuscheiden. Besonders aber ist hervorzuheben, dafs die Magnesia auf diese Weise auch vollständig gefällt werden kann, wenn bedeutende Mengen von ammoniakalischen Salzen und auch Salze der feuerbeständigen Alkalien in der Lösung zugegen sind. Es ist in diesen Fällen nur anzurathen, das Ganze nach dem Fällen nicht zu kurze Zeit stehen zu lassen, ehe filtrirt wird, und öfters umzurühren. Ohne umzurühren kann oft in langer Zeit keine Ausscheidung des Niederschlags geschehen. Bei Gegenwart von Phosphorsäure und von Arseniksäure enthält der Niederschlag diese Säuren, und die Methode darf daher in diesen Fällen nicht angewandt werden (Gr. Schaffgotsch).

Fällung der Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Diese Methode der Abscheidung der Magnesia ist die, welche jetzt am meisten angewandt wird; und in der That, sie läfst sich am schnellsten und leichtesten ausführen und giebt ein genaues Resultat.

Um die Magnesia auf diese Weise abzuscheiden, übersättigt man die Lösung derselben, sie mag neutral oder sauer sein, stark mit Ammoniak, so dafs letzteres beinahe ein Drittel vom Volumen der Flüssigkeit ausmacht, und fügt zur klaren Lösung eine Lösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag, so mufs derselbe durch Chlorammonium gelöst werden.

Es bildet sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, den man erst nach längerer Zeit filtriren darf, nachdem er sich vollkommen abgesetzt hat. Enthält die Lösung sehr viele ammoniakalische Salze, namentlich weinsteinsaures Ammoniak, und nur wenig Magnesia, so setzt sich oft der Niederschlag erst nach sehr langer Zeit (nach 12 Stunden) vollständig ab, und erscheint oft erst durch Umrühren.

Statt des Zusatzes von freiem Ammoniak darf nicht kohlensaures Ammoniak angewandt werden. Es könnte dann mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch etwas von dem oben erwähnten Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Ammoniak gefällt werden. — Es mufs ferner nur das gewöhnliche (ungeglühte) phosphorsaure Natron und nicht etwa das (geglühte) pyrophosphorsaure Natron angewandt werden.

Die Magnesia kann auf diese Weise aus Lösungen vollständig gefällt werden, die grofse Mengen von ammoniakalischen Salzen und auch von andern Salzen enthalten.

Der Niederschlag darf nicht mit reinem Wasser, durch welches er etwas zersetzt und gelöst wird, sondern mufs mit ammoniakhaltigem

Digitized by Google

ausgewaschen werden, und es ist nothwendig, dafs das Waschwasser einen bestimmten Ammoniakgehalt hat. Man verdünnt deshalb eine Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,96 mit dem Dreifachen von Wasser, in welcher Mischung der Niederschlag ganz unlöslich ist.

Nach dem Trocknen wird der Niederschlag so viel wie möglich vom Filtrum entfernt, und dieses für sich eingeäschert, was längere Zeit erfordert, indem die Kohle des Papiers schwer verbrennt. Der Niederschlag selbst wird langsam bis zum Glühen erhitzt; wird er schnell einer hohen Temperatur ausgesetzt, so wird er grau und läfst sich dann schwer beim Zutritt der Luft weifs brennen. — Durch Glühen ist er in pyrophosphorsaure Magnesia verwandelt worden, aus deren Gewicht man das der Magnesia berechnet.

Da häufig der Platintiegel durch das Glühen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia angegriffen wird, so ist anzurathen, das Glühen in einem Porcellantiegel zu bewerkstelligen. Erhitzt man den Porcellantiegel auch nur kurze Zeit vermittelst eines kleinen Gebläses, so erhält man die phosphorsaure Magnesia leicht weifs.

In Fällen, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart des Natrons vermieden werden soll, kann man statt des phosphorsauren Natrons eine Lösung von Phosphorsäure mit demselben Erfolge anwenden.

Bestimmung der Magnesia als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. — Wenn andrerseits die Gegenwart der Phosphorsäure bei der Bestimmung andrer Bestandtheile nachtheilig sein kann, so kann man sich statt des phosphorsauren Natrons des arseniksauren Natrons bedienen, und die Magnesia als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällen, bei deren Fällung man dieselben Vorsichtsmaafsregeln beobachten mufs, wie bei der Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, namentlich mufs man das Auswaschen auch mit ammoniakhaltigem Wasser bewirken. Die arseniksaure Ammoniak-Magnesia darf indessen nicht wie das phosphorsaure Salz geglüht werden, sondern sie mufs auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet, und als $2MgO + NH^4O + AsO^5 + HO$ gewogen werden. — Den Ueberschufs der Arseniksäure kann man in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht nur nach Uebersättigung derselben durch eine Säure vermittelst Schwefelwasserstoff entfernen, sondern auch auf die Weise, dafs man die Lösung bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse mit Chlorammonium (wenn dieses nicht schon in hinlänglicher Menge in der Lösung enthalten war) mengt, und das Gemenge in einem Porcellantiegel glüht, wodurch die Arseniksäure leicht verflüchtigt wird. Da Phosphorsäure nicht so leicht aus einer Lösung fortzuschaffen ist, so kann in manchen aber seltenen Fällen die Anwendung des arseniksauren Natrons vor der des phosphorsauren Vortheile haben. Wenn die Ge-

Digitized by Google

genwart der Phosphorsäure, der Arseniksäure und des Natrons in der Lösung, aus welcher die Magnesia gefällt werden soll, von Nachtheil sein kann, bedient man sich zur Fällung der Magnesia des kohlensauren Ammoniaks auf die oben beschriebene Weise.

Trennung der Magnesia von der Kalkerde. — Diese Trennung, welche sehr häufig bei analytischen Untersuchungen vorkommt, geschieht nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird und die besten Resultate giebt. Sind in der Flüssigkeit, welche Kalkerde und Magnesia enthält, aufserdem noch Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten oder ist sie sauer, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe, wenn sie concentrirt ist, gehörig mit Wasser und fügt dann reines Ammoniak, jedoch nur in kleinem Ueberschufs hinzu. Sind keine ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit vorhanden, so setzt man eine Lösung von Chlorammonium hinzu. Sollte wegen nicht hinreichender Menge von ammoniakalischen Salzen durch Ammoniak ein geringer Niederschlag von Magnesia entstehen, so wird derselbe durch Chlorammonium oder durch Chlorwasserstoffsäure und nachherige Uebersättigung mit Ammoniak aufgelöst; löst er sich dadurch nicht auf, so besteht er nicht aus Magnesia, oder es sind kleine Mengen von Phosphorsäure oder von Arseniksäure in der Lösung. Man fügt darauf oxalsaures Ammoniak hinzu und fällt die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde. Statt des oxalsauren Ammoniaks kann man eine Lösung von Oxalsäure anwenden, wenn man nur darauf sieht, dafs nach dem Zusatz derselben die Flüssigkeit noch etwas ammoniakalisch bleibt. Sind in der Lösung feuerbeständige Alkalien schon enthalten, so kann zur Fällung auch die Lösung des Kleesalzes angewandt werden, wenn dasselbe ganz frei von Kalkerde ist.

Man läfst den Niederschlag, der aus reiner oxalsaurer Kalkerde besteht, sich vollständig absetzen, was zweckmäfsiger Weise an einem warmen Orte geschehen kann. Man kann den Niederschlag mit heifsem Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen behandelt man ihn wie oben S. 35 beschrieben ist. — Nachdem man sich durch Hinzufügung von etwas oxalsaurem Ammoniak zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit überzeugt hat, dafs die Kalkerde vollständig ausgefällt ist *), fällt man die Magnesia durch phosphorsaures Natron **).

*) Diese Vorsicht ist für Ungeübte nöthig, die sehr oft zur Fällung der Kalkerde weniger oxalsaures Ammoniak, besonders aber weniger von der Lösung des etwas schwerlöslichen Kleesalzes, hinzufügen, als zur vollständigen Fällung erforderlich ist.

**) Diese Methode der Trennung der Kalkerde von der Magnesia hat sich durch eine lange Erfahrung so bewährt, dafs sie andere Methoden der Trennung

Digitized by Google

Die Kalkerde von der Magnesia durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol zu trennen, ist zahlreichen Versuchen zufolge nicht möglich. Da die Kalkerde aus ihren Lösungen, wenn diese auch neutral sind, nur dann als schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt wird, wenn zu der Lösung das gleiche oder besser das 1½ fache Vol. Alkohol hinzugefügt wird, so wird die schwefelsaure Kalkerde immer mit schwefelsaurer Magnesia verunreinigt gefällt. Wendet man ein der Lösung gleiches Vol. von Alkohol an, so ist nicht nur die Menge der schwefelsauren Magnesia, die mit der schwefelsauren Kalkerde zugleich fällt, bedeutend (sie beträgt gewöhnlich mehr als 5 Proc.), sondern es bleibt etwas von der schwefelsauren Kalkerde gelöst. Bei Anwendung von 1½ Vol. Alkohol fällt zwar die schwefelsaure Kalkerde vollständig, dann aber ist sie mit noch mehr schwefelsaurer Magnesia verunreinigt. Die Menge der gefällten schwefelsauren Magnesia ist übrigens unmittelbar nach der Fällung gröfser, als nach längerem Stehen.

Trennung der Magnesia von der Strontianerde. — Während die Trennung der Magnesia von der Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol nicht gelingt, glückt sie bei der Trennung der Magnesia von der Strontianerde. Man fügt zur Lösung das halbe Volum Alkohol und läfst das Ganze 12 Stunden stehen. Nach Abscheidung der schwefelsauren Strontianerde und Auswaschen derselben mit Alkohol, der mit 1½ Th. Wasser verdünnt ist, wird von der abfiltrirten Flüssigkeit durch Abdampfen bei sehr geringer Hitze der Alkohol verdampft, und dann die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Trennung der Magnesia von der Baryterde. — Die Trennung geschieht durch verdünnte Schwefelsäure ohne Hülfe von Alkohol. Die schwefelsaure Baryterde mufs sehr gut mit heifsem Wasser ausgewaschen werden, zu welchem Anfangs etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird.

ganz überflüssig macht. Indessen hat Scheerer bemerkt, dafs diese Methode doch nicht genaue Resultate giebt, wenn äufserst kleine Mengen von Kalkerde von grofsen Mengen von Magnesia geschieden werden sollen. Enthält eine Lösung von Magnesia ungefähr 1 Proc. Kalkerde, so kann aus derselben die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nicht niedergeschlagen werden, während dieselbe geringe Menge von Kalkerde aus einer gleichen Menge von Flüssigkeit, die aber keine Magnesia enthält, durch oxalsaures Ammoniak sogleich gefällt wird. Die Trennung beider Erden gelingt dann durch Verwandlung derselben in schwefelsaure Salze, und vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol unter stetem Umrühren, bis eine schwache Fällung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden hat sich alle Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde abgeschieden, die man filtrirt und mit Alkohol, der mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, auswäscht. Gewöhnlich hat sich mit derselben etwas schwefelsaure Magnesia abgeschieden; man löst daher das Gemenge beider Salze in Wasser auf, und fällt aus der Lösung die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

Digitized by Google

Trennung der Magnesia von der Strontianerde und Baryterde. — Sie wird wie die Trennung der Magnesia von der Strontianerde allein bewirkt, indem man zur Fällung der beiden alkalischen Erden verdünnte Schwefelsäure und das halbe Vol. Alkohol verwendet (S. 45). Die gefällten alkalischen Erden in schwefelsaurem Zustande werden nach dem S. 73 beschriebenen Verfahren getrennt.

Trennung der Magnesia von den alkalischen Erden. — Man pflegt diese Trennung oft vermittelst kohlensauren Ammoniaks zu bewerkstelligen, eine Trennung, welche zwar bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt werden kann (Th. I, S. 67, und S. 93), bei quantitativen Analysen indessen weniger zu empfehlen ist. Die Lösung mufs verdünnt angewandt werden. Ist sie sauer, so neutralisirt man sie mit Ammoniak (wodurch keine Fällung von Magnesia entstehen darf), und fügt dann kohlensaures Ammoniak im Ueberschufs hinzu. Man läfst das Ganze nur kurze Zeit hindurch sich absetzen, etwa eine Viertelstunde; die gefällten kohlensauren alkalischen Erden werden mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man das überschüssige kohlensaure Ammoniak durch Abdampfen im Wasserbade bei einer sehr geringen Temperatur (bei 30 bis 40°), übersättigt ein wenig durch Chlorwasserstoffsäure, und fällt dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Diese Art der Trennung hat den Nachtheil, dafs leicht neben den alkalischen Erden etwas kohlensaure Magnesia gefällt werden kann, besonders wenn die Lösungen concentrirt sind, und dafs andrerseits durch anderthalb- oder zweifach-kohlensaures Ammoniak von den kohlensauren alkalischen Erden, besonders von der kohlensauren Kalkerde, etwas aufgelöst werden kann. Man thut daher besser, die Abscheidung der drei alkalischen Erden erst durch Schwefelsäure und verdünnten Alkohol zu bewirken. Man fügt ein halbes Volum von letzterem hinzu. Von der filtrirten Flüssigkeit wird der Alkohol durch gelindes Erwärmen abgedampft, und der Rest der Kalkerde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Magnesia bleibt dann vollständig gelöst und wird durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Trennung der Magnesia von den Alkalien. — Diese Trennung, welche sonst ihre Schwierigkeiten hatte, kann jetzt leicht und sicher ausgeführt werden. Ist die Lösung, in welcher die Basen enthalten sind, verdünnt, so mufs sie durch Abdampfen zu einem kleinen Volumen gebracht werden; man fügt dann eine Lösung von neutralem kohlensaurem Ammoniak hinzu und verfährt so, wie es S. 41 bei der Fällung der Magnesia beschrieben ist. In der von der kohlensauren

Digitized by Google

Ammoniak-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, welche durch bloſses Abdampfen und schwaches Glühen des trocknen Rückstands erhalten werden können. Da diese Flüssigkeit groſse Mengen von kohlensaurem Ammoniak enthält, so muſs sie zuerst, um ein Sprützen zu verhüten, während der Vorsicht wegen die Schale mit einem Uhrglas bedeckt wird, einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt werden; später, wenn das kohlensaure Ammoniak sich meistentheils verflüchtigt hat, kann das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt werden. Man erhält die Alkalien mit der Säure verbunden, mit welcher sie schon in der Lösung verbunden waren, wenn diese Säure zu den stärkeren gehört, namentlich erhält man die Alkalien als schwefelsaure Salze und als Chlormetalle, wenn sie als solche in der Lösung waren. Waren die Alkalien als schwefelsaure in der Lösung, und enthielt diese zugleich Chlorammonium, so werden beim Glühen des trocknen Rückstands die schwefelsauren Alkalien zum Theil oder auch ganz in Chlormetalle verwandelt.

Es findet ein kleiner Unterschied zwischen den Kalisalzen und den Natronsalzen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen die kohlensaure Ammoniak-Magnesia statt. Während der ausgewaschene Niederschlag nichts von Natronsalzen enthält, enthält er eine sehr geringe Menge Kalisalz und zwar kohlensaures Kali. Wenn man daher die kohlensaure Ammoniak-Magnesia durch Glühen in reine Magnesia verwandelt hat, so zieht heiſses Wasser aus derselben etwas kohlensaures Kali aus. Es ist dies allerdings ein Uebelstand, aber die Magnesia kann in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht ist, mit heiſsem Wasser übergossen werden; man kann, ohne mechanischen Verlust zu erleiden, das Wasser abgieſsen, und die Magnesia von der kleinen Menge des kohlensauren Kalis befreien, ohne sie filtriren zu brauchen. Man trocknet sie dann und wägt sie nach dem Glühen von Neuem. Das Wasser, mit welchem die Magnesia behandelt ist, und das die kleine Menge des kohlensauren Kalis enthält, wird der von der kohlensauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit hinzugefügt.

Wie das Kali und Natron, so läſst sich auch das Lithion durch neutrales kohlensaures Ammoniak von der Magnesia trennen, was um so mehr zu beachten ist, da nach den anderen Trennungsmethoden das Lithion weit schwerer als die beiden andern Alkalien von der Magnesia geschieden werden kann. Auch bei der Scheidung des Lithions von der Magnesia behält die kohlensaure Ammoniak-Magnesia etwas Lithion als kohlensaures Salz. Nach dem Glühen kann dasselbe indessen wie die geringe Menge des kohlensauren Kalis durch heiſses Wasser aus der Magnesia ausgezogen und zu der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit hinzugefügt werden (Gr. Schaffgotsch).

Digitized by Google

Ist in der Lösung eine sehr grofse Menge von ammoniakalischen Salzen enthalten, so ist es zweckmäfsig, dieselbe erst abzudampfen, und aus dem trocknen Rückstand die ammoniakalischen Salze, oder wenigstens die gröfste Menge derselben, durch Erhitzen zu verjagen. Man mufs sonst zu viel Wasser zur Lösung anwenden.

Diese Trennung der Magnesia von den Alkalien ist nicht auszuführen, wenn in der Lösung Phosphorsäure oder Arseniksäure enthalten ist, weil dann mit der Magnesia auch ein Theil dieser Säuren gefällt wird. Weiter unten, wo von der quantitativen Bestimmung dieser Säuren die Rede ist, ist auch die Trennung derselben von der Magnesia und den Alkalien erörtert.

Wenn man, um die Magnesia von den Alkalien zu trennen, aus der Lösung die Magnesia durch Arseniksäure (nicht durch arseniksaures Natron) und Ammoniak fällt (S. 43), die filtrirte Flüssigkeit zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse mit Chlorammonium gemengt in einem Porcellantiegel glüht, so wird alle überschüssige Arseniksäure verflüchtigt, und die Alkalien bleiben als Chlormetalle zurück. Diese Methode ist in fast allen Fällen anwendbar, ist aber viel umständlicher, als die vermittelst kohlensauren Ammoniaks.

Die Methode, deren man sich früher zur Trennung der Magnesia von den Alkalien bediente, wenn diese Basen mit Schwefelsäure verbunden waren, war eine sehr umständliche. Man verwandelte die schwefelsauren Salze durch essigsaure Baryterde in essigsaure Salze und diese durch Glühen in kohlensaure. Durch heifses Wasser wurden dann die kohlensauren Alkalien von der kohlensauren Baryterde und der Magnesia getrennt. Oder statt der essigsauren Baryterde wandte man eine Lösung von Baryterdehydrat an. Diese Methoden sind zu verwerfen. Dasselbe gilt auch von der Methode, die schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum in Chlormetalle zu verwandeln, und diese nach Methoden, die weiter unten besprochen sind, zu trennen.

Man hat noch vorgeschlagen, die Magnesia von den Alkalien in schwefelsaurem Zustande quantitativ dadurch zu scheiden, dafs man sie auf die Weise, wie Th. I., S. 98 beschrieben, in einem Platintiegel der Weifsglühhitze aussetzt, wodurch nur die schwefelsaure Magnesia zersetzt wird, aber nicht die schwefelsauren Alkalien. Diese Trennung ist indessen nicht genau.

Nur wenn die Basen an Salpetersäure oder an Säuren gebunden sind, die durch Glühen leicht zerstört werden, oder als Chlormetalle vorhanden sind, können Trennungsmethoden angewandt werden, welche, wenn sie auch der vermittelst des kohlensauren Ammoniaks nicht vorzuziehen sind, doch in kürzerer Zeit beendet sein können.

Sind die Basen an Salpetersäure gebunden, so erhitzt man sie mit einem Zusatz von freier Oxalsäure (was in einem Platintiegel ohne

Digitized by Google

Gefahr geschehen kann), nach und nach bis zum Glühen, wodurch kohlensaure Salze entstehen, und die Magnesia die Kohlensäure verliert. Durch Behandlung mit heifsem Wasser kann letztere von den kohlensauren Alkalien getrennt werden.

Sind die Basen an organische Säuren gebunden, so werden sie durch Glühen beim Zutritt der Luft in kohlensaure Salze verwandelt; die Magnesia verliert dabei die Kohlensäure. Ist durch die Zerstörung der organischen Säure zu viel Kohle ausgeschieden, so kann dieselbe durch vorsichtige Behandlung mit salpetersaurem Ammoniak oxydirt werden (S. 6).

Hat man die Basen als Chlormetalle, so lassen sich dieselben durch Digeriren mit Salpetersäure in einer Porcellanschale, bis nach einem neuen Zusatz der Säure die Flüssigkeit sich beim Erhitzen nicht mehr gelb färbt, und ein darüber gehaltenes Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird, in salpetersaure Salze verwandeln, die wie oben beschrieben ist, behandelt werden.

Sonst können auch die alkalischen Chlormetalle von dem Chlormagnesium dadurch getrennt werden, dafs man die Lösung beinahe bis zur Trocknifs abdampft, die Masse mit einem Zusatz von Oxalsäure vermischt, vorsichtig in einem Platintiegel trocknet, erhitzt und endlich glüht. Die geglühte Masse wird mit heifsem Wasser behandelt, welches Magnesia ungelöst zurückläfst, während die alkalischen Chlormetalle, die theilweise in kohlensaure Alkalien verwandelt sind, sich auflösen. — Durch zu starkes Glühen können hierbei kleine Mengen von den alkalischen Chlormetallen verflüchtigt werden.

Eine andere gute Methode der Trennung ist folgende: Man setzt zu der concentrirten Lösung der Chlorverbindungen ungefähr die dreifache Menge von Quecksilberoxyd, trocknet sie damit ein und erhitzt darauf bis zur Verflüchtigung des durch Zersetzung des Chlormagnesiums erzeugten Quecksilberchlorids und des überschüssigen Quecksilberoxyds, worauf die alkalischen Chlormetalle mit Magnesia gemengt zurückbleiben, welche durch heifses Wasser getrennt werden. Es versteht sich, dafs die Verflüchtigung des Quecksilberchlorids und des Quecksilberoxyds unter einem Rauchfang bewerkstelligt werden mufs (Berzelius).

Enthält die Lösung der Chlorverbindungen ammoniakalische Salze, namentlich Chlorammonium, so mufs sie vor dem Zusetzen des Quecksilberoxyds bis zur Trocknifs abgedampft und das Ammoniaksalz durch Glühen verjagt werden.

T r e n n u n g d e r M a g n e s i a v o n d e n a l k a l i s c h e n E r d e n u n d d e n A l k a l i e n. — Es ist nicht zu empfehlen, aus der Lösung zuerst die alkalischen Erden durch kohlensaures Ammoniak abzuscheiden, und dann die Magnesia von den Alkalien zu trennen. Es ist schon S. 46 erwähnt,

Digitized by Google

dafs diese Art der Scheidung der Magnesia von den alkalischen Erden keine genauen Resultate giebt. Es ist daher besser, die alkalischen Erden zuerst durch verdünnte Schwfelsäure zu fällen (mit einem Zusatz von Alkohol, wenn Strontianerde vorhanden ist) und den Rest der Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak niederzuschlagen, nachdem vorher die Lösung durch Ammoniak neutralisirt ist. In der filtrirten Lösung scheidet man dann nach dem Concentriren durch Abdampfen die Magnesia von den Alkalien am besten durch neutrales kohlensaures Ammoniak auf die Weise, wie es S. 46 beschrieben ist.

X. Aluminium.

Bestimmung der Thonerde. — Man fällt gewöhnlich die Thonerde aus ihren Lösungen durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak. Beide Fällungsmittel, besonders das erstere in einem weit gröfseren Grade als das letztere, lösen, wenn sie in einem Ueberschufs hinzugefügt werden, etwas von der gefällten Thonerde auf. Man hat zur Fällung der Thonerde das Schwefelammonium empfohlen, weil dasselbe, auch im Uebermaafs hinzugefügt, weniger Thonerde als die andern beiden genannten Reagentien auflöst. Es ist dies auch der Fall, aber die Anwendung desselben ist ganz unnöthig, da man durch Ammoniak die Thonerde ganz vollständig aus ihren Lösungen fällen kann, auch wenn dasselbe im Uebermaafs hinzugefügt ist, wenn man nur nach der Fällung das Ganze so lange mäfsig erwärmt, bis der Geruch nach freiem Ammoniak vorhanden ist. Statt das freie Ammoniak durch Kochen, kann man es auch durch Neutralisation mit Essigsäure entfernen. Da die gefällte Thonerde sehr bald die Poren des Filtrums verstopft, besonders wenn die Flüssigkeit längere Zeit gekocht hat, wobei die Thonerde ganz durchscheinend und gelatinös wird, so thut man gut, den Niederschlag nicht gleich auf das Filtrum zu bringen, sondern denselben im Becherglase mit heifsem Wasser zu übergiefsen, nach dem Absetzen des Niederschlags die klare Flüssigkeit zu filtriren, und diese Operation so oft zu wiederholen, bis die Thonerde vollständig ausgewaschen ist; dann erst wird sie auf das Filtrum gebracht. Wenn man indessen zum Auswaschen nicht so viel Wasser anwenden will, so bringt man den Niederschlag aufs Filtrum, läfst die Flüssigkeit ganz ablaufen und die Thonerde so weit trocknen, dafs sie gegen das trocken gewordene Filtrum gedrückt, dasselbe noch befeuchtet. Wenn man sie dann auf dem Filtrum mit heifsem Wasser auswäscht, so ist das Auswaschen bald vollendet. Ist aber die Thonerde durch zu starkes Trocknen hornartig geworden, so läfst sie sich nur schwer durch Wasser auswaschen; sie schwimmt auf demselben, und wird erst nach langer Berührung davon durchdrungen.

Digitized by Google

Der Niederschlag, welcher beim Trocknen aufserordentlich schwindet, mufs vor dem Glühen gut getrocknet werden, und auch dann mufs das Glühen anfangs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei bisweilen decrepitirt, wodurch ein Verlust verursacht werden kann. Vor dem Wägen mufs die Thonerde stark geglüht werden, weil sie erst bei starker Hitze ihr Wasser vollständig verliert und auch um so langsamer Wasser anzieht, je stärker sie geglüht worden ist.

Statt die Thonerde vor dem Glühen vollständig zu trocknen, kann man sie auch in noch feuchtem Zustande in dem Filtrum eingewickelt im bedeckten Platintiegel erst mäfsig und dann stärker erhitzen uud glühen, darauf wird beim Zutritt der Luft die Kohle des Filtrums vollständig verbrannt. Die durch das Verkohlen des Filtrums im bedeckten Tiegel schwarz gewordene Thonerde wird erst durch längeres Glühen beim Zutritt der Luft weifs. Auf diese Weise erhält man die Thonerde nicht in Stücken, sondern mehr als Pulver, das sich leichter in verdünnter Schwefelsäure auflösen läfst.

Ammoniakalische Salze verhindern durchaus nicht die vollständige Fällung der Thonerde. Dasselbe ist mit Salzen der feuerbeständigen Alkalien der Fall. Sind diese indessen in bedeutender Menge, namentlich als schwefelsaure Alkalien in der Lösung enthalten, so ist die Thonerde ganz aufserordentlich schwer vollständig auszuwaschen. Man mufs deshalb auch sorgfältig vermeiden, zu der Lösung Salze dieser Art hinzuzufügen, und als Fällungsmittel nicht die Carbonate oder die Bicarbonate der feuerbeständigen Alkalien anwenden, wie früher geschehen ist.

Hat man bei Anwesenheit von Salzen der feuerbeständigen Alkalien die Thonerde durch Ammoniak fällen müssen, so mufs man nach dem Auswaschen die noch feuchte Thonerde wiederum in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure auflösen und noch einmal mit Ammoniak fällen.

Bei grofsen Mengen von schwefelsauren Alkalien ist es sogar rathsam, diese Operation noch einmal oder so oft zu wiederholen, bis man in der von der Thonerde abfiltrirten und mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzten Flüssigkeit keine Schwefelsäure durch Chlorbaryum mehr findet. So mufs man namentlich verfahren, wenn man neben der Thonerde auch die Schwefelsäure quantitativ bestimmen will.

Ist die Thonerde in einer Flüssigkeit ohne eine andere Base mit einer Säure verbunden, die sich bei erhöhter Temperatur verflüchtigen läfst, so kann sie sehr gut ihrer Menge nach bestimmt werden, indem man man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft und den trocknen Rückstand dem Rothglühen unterwirft. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Thonerde an Schwefelsäure gebunden ist. Die schwefelsaure Thonerde verliert ihre Schwefelsäure bei Rothglühhitze in weniger

Digitized by Google

als einer Viertelstunde vollständig. Es ist nicht nöthig, ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak hinzuzufügen, um die Schwefelsäure leichter zu verjagen. Enthält die Thonerde ein feuerbeständiges Alkali, so bleibt nach dem Glühen ein Gemenge von Thonerde und schwefelsaurem Alkali zurück, aus welchem das letztere durch Wasser ausgezogen werden kann. Bei längerem Weifsglühen indessen wird die Schwefelsäure durch die Thonerde ausgetrieben, indem sich ein Aluminat von Alkali bildet, das in Wasser löslich ist.

Enthält aber die Lösung, aus welcher die schwefelsaure Thonerde durch Abdampfen erhalten werden soll, Chlorammonium, so kann die Thonerde nicht ohne grofsen Verlust durch Glühen erhalten werden. Beim Verjagen des Chlorammoniums aus der bis zur Trocknifs abgedampften Masse verflüchtigt sich viel Thonerde als Chloraluminium, und das um so mehr, je mehr Chlorammonium vorhanden ist. Es ist deshalb nöthig, wenn man die Thonerde aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung durch Ammoniak gefällt hat, das Chlorammonium vollständig aus der Thonerde auszuwaschen.

Aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung der Thonerde, wenn sie nur nicht ammoniakalische Salze enthält, kann durch Abdampfen und Glühen der abgedampften Masse die ganze Menge der Thonerde ohne Verlust erhalten werden.

Nach dem Glühen ist die Thonerde in den meisten Säuren sehr schwer löslich. Sie löst sich aber vollständig auf, wenn man sie in einer Platinschale mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen von concentrirter Schwefelsäure und von Wasser einige Zeit vorsichtig kocht. Ist die Thonerde in Stücken, so mufs das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden; man thut daher besser, die Thonerde vor der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure im Chalcedonmörser zu einem feinen Pulver zu reiben, dann noch einmal zu glühen und zu wägen.

Es ist immer zweckmäfsig, bei Analysen die Thonerde auf diese Weise aufzulösen, um zu sehen, ob sie rein ist, oder Kieselsäure enthält, die ungelöst zurückbleibt.

Die in der Natur als Corund, Sapphir und Rubin vorkommende Thonerde läfst sich weder durch Säuren *), noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron vollständig auflösen. Man mufs diese Thonerde in fein gepulvertem Zustande in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen. Die geschmolzene Masse löst sich vollständig in Wasser auf, und aus der Lösung kann die Thon-

*) Wenn man den gepulverten Corund in einer zugeschmolzenen Glasröhre während einer Stunde der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 210° aussetzt, so wird er vollständig aufgelöst (A. Mitscherlich); die Lösung wird aber durch die Bestandtheile des Glases verunreinigt.

Digitized by Google

erde durch Ammoniak gefällt werden. Aber wegen der grofsen Menge des in der Lösung enthaltenen schwefelsauren Kalis mufs die ausgewaschene feuchte Thonerde mehr als einmal in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wiederum durch Ammoniak gefällt werden.

Bei der Untersuchung des Corunds besteht die gröfste Schwierigkeit in der feinen Pulverisirung desselben, ohne welche keine vollständige Auflösung des mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Minerals stattfindet. Das Pulvern darf nur in einem kleinen Stahlmörser geschehen; das erhaltene Pulver bringt man auf ein kleines Sieb von feinem Linon, und das zurückgebliebene gröbere Pulver mufs wieder im Stahlmörser behandelt werden. Das von dem Stahlmörser abgeriebene Eisen entfernt man durch einen Magneten. Es geschieht dies so vollständig, dafs ein Behandeln des Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure überflüssig ist. Reibt man die Mineralien, auch das im Stahlmörser erhaltene Pulver in einem Achatmörser, oder auf einer Achatplatte mit Wasser, so wird wegen der aufserordentlichen Härte des Pulvers viel Kieselsäure abgerieben. In einem etwas geräumigen Platintiegel bringt man zuerst das saure schwefelsaure Kali zum Schmelzen, und erhält es so lange darin, bis es nicht mehr sprützt und ruhig fliefst. Nachdem es erkaltet ist, bringt man das geglühte und gewogene Pulver auf die Oberfläche des geschmolzenen Kuchens, bringt das saure schwefelsaure Kali zum Schmelzen und erhält es so lange bei Rothglühhitze im Flufs, bis sich das Pulver vollständig in dem schmelzenden Salze aufgelöst hat.

Löst die geschmolzene Masse nach dem Erkalten sich nicht vollständig in Wasser auf, so kann dies wohl davon herrühren, dafs das Pulver nicht fein genug war; gewöhnlich indessen scheidet sich Kieselsäure aus der Lösung aus, die man im Mineral auf keine Weise besser entdecken und quantitativ abscheiden kann, als auf diese.

Wenn man die Thonerde von manchen starken Basen zu trennen hat, so kann man sie durch Kochen der Lösung fällen, wenn man vorher essigsaures Natron oder ein anderes essigsaures Alkali hinzugefügt hat. Die Thonerde hat die Eigenschaft aus ihrer Verbindung mit Essigsäure durch Kochen der Lösung gefällt zu werden, wenn alkalische Salze in derselben gelöst sind. Ist die Lösung der Thonerde sehr sauer, so sättigt man sie zuvor durch Alkalihydrat oder durch kohlensaures Alkali, fügt dann essigsaures Natron hinzu und kocht. Die Thonerde wird auf diese Weise vollständig gefällt; beim nachherigen Erkalten würde sich indessen ein Theil derselben wieder auflösen. Man filtrirt deshalb die Thonerde so heifs wie möglich, und läfst die Flüssigkeit vom Filtrum vollständig ablaufen, ehe man wieder einen neuen Theil der Thonerde mit heifser Flüssigkeit auf dasselbe bringt,

Digitized by Google

und wäscht mit heifsem Wasser aus. Hat man zu lange gekocht, so ist die Thonerde von der oben erwähnten gelatinösen Beschaffenheit, und verstopft leicht die Poren des Filtrums. Wenn die Flüssigkeit und das Waschwasser langsam durch das Filtrum gehen, und auf demselben erkalten, so enthalten beide, besonders das letztere noch etwas Thonerde, die aber durch Kochen der Flüssigkeit gefällt wird. Diese kleine Menge filtrirt man besonders, aber ebenfalls mit der beschriebenen Vorsicht. Man erhält, aber nur, wenn man genau auf die angegebene Weise verfährt, genaue Resultate. Die Thonerde enthält eine höchst geringe Menge von Alkali; man kann sie daher noch einmal in Chlorwasserstoffsäure lösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. Wenn die Lösung übrigens weder Kali noch Natron enthält, so kann sie, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak gesättigt werden; man fügt dann eine neutrale Lösung von essigsaurem Ammoniak hinzu, um eine Verunreinigung mit einem feuerbeständigen Alkali zu vermeiden, kocht und filtrirt auf die beschriebene Weise. — Enthält die Lösung Phosphorsäure, so wird die Thonerde, mit dieser Säure verbunden, durch Kochen ausgefällt. Dann hat man nicht nöthig, die Thonerde heifs zu filtriren, sondern kann nach dem Kochen das Ganze erkalten und sich gut absetzen lassen. Der Niederschlag kann ohne Nachtheil auch mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen werden.

Trennung der Thonerde von der Magnesia. — Dieselbe gelingt sehr gut durch Ammoniak. Fällt man aus der Lösung, die beide Basen und hinreichend ammoniakalische Salze enthält, die Thonerde durch Ammoniak, so fällt mit derselben immer eine kleine Menge von Magnesia, ungeachtet der Gegenwart des ammoniakalischen Salzes, während andrerseits durch den Ueberschufs des Ammoniaks etwas Thonerde aufgelöst wird. Wenn man indessen das Ganze erst zum Kochen bringt und darauf so lange erhitzt, bis freies Ammoniak nicht mehr durch den Geruch wahrzunehmen ist, so löst sich alle Magnesia durch Zersetzung des ammoniakalischen Salzes auf, während die Thonerde sich vollständig ausscheidet. — Nach dem Filtriren der Thonerde wird in der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia, am besten durch phosphorsaures Natron und Ammoniak, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt (S. 42). Es kann bei sehr grofsen Mengen von Magnesia und kleinen Mengen von Thonerde letztere selbst bei Gegenwart einer grofsen Menge von ammoniakalischen Salzen auf diese Weise mit etwas Magnesia verunreinigt gefällt werden. Löst man indessen die gefällte Thonerde in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt die Lösung mit Ammoniak auf die beschriebene Weise, so wird die Magnesia von der Thonerde vollständig geschieden.

Um indessen sich zu überzeugen, ob die Thonerde ganz frei von

Digitized by Google

Magnesia ist, so übersättigt man die Lösung der geglühten und gewogenen Thonerde in Schwefelsäure mit Kali- oder Natronhydrat; erfolgt eine vollständige Lösung, so war die Thonerde rein; ein Gehalt an Magnesia aber bleibt ungelöst. Nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser wägt man die Magnesia und zieht das Gewicht von dem der Thonerde ab. Die ausgeschiedene Magnesia ist indessen nicht gänzlich frei von Thonerde. Eine andere Methode, sich von der Reinheit der Thonerde von Magnesia zu überzeugen, ist diese: Zu der Lösung in Schwefelsäure fügt man Weinsteinsäure und übersättigt darauf mit Ammoniak, wodurch nichts gefällt wird; durch ein Zusetzen von phosphorsaurem Natron wird aber die etwa vorhandene Magnesia vollständig als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgeschieden, welche auf die S. 43 beschriebene Weise ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen wird.

Statt dieser einfachen Methode bedient man sich gewöhnlich folgender:

Man fällt die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak, und aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit unmittelbar die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wird eine sehr geringe Menge von Thonerde aufgelöst, mit der Thonerde aber fällt, ungeachtet der Gegenwart von ammoniakalischen Salzen etwas Magnesia, doch weniger als durch freies Ammoniak. Wenn man indessen so lange erhitzt, bis das freie kohlensaure Ammoniak sich verflüchtigt hat, und es durch den Geruch nicht zu bemerken ist, so giebt diese Methode eben so genaue Resultate' wie die vermittelst freien Ammoniaks; sie hat nur den Nachtheil, dafs beim Erhitzen, um die mit der Thonerde gefällte Magnesia aufzulösen, ein Sprützen schwer zu vermeiden ist.

Nach einer zweiten Methode fällt man die Thonerde mit Schwefelammonium; ist die Lösung sauer, so mufs sie zuvor durch Ammoniak neutralisirt werden. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man unmittelbar, ohne das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak die Magnesia niederschlagen. Auch in diesem Falle fällt mit der Thonerde etwas Magnesia, doch weniger als durch freies Ammoniak; die Methode ist also der durch Ammoniak und nachheriges Erhitzen nicht vorzuziehen.

Eine dritte Methode schreibt vor, die Thonerde aus der Lösung durch zweifach-kohlensaures Kali zu fällen und mit kaltem Wasser auszuwaschen. Aus den abfiltrirten Lösungen fällt man durch Erhitzen die Magnesia als kohlensaure Magnesia. Das Entweichen der Kohlensäure verursacht ein starkes Sprützen, weshalb anfangs sehr gelinde erhitzt und erst später gekocht werden mufs, wobei indessen ein

Digitized by Google

Verlust schwer zu vermeiden ist. Auch in diesem Falle enthält die Thonerde etwas Magnesia, und da sie zugleich kalihaltig gefällt wird, so kann diese Methode nicht empfohlen werden.

Es läfst sich die Thonerde von der Magnesia auch durch kohlensaure Baryterde scheiden. Ist die Lösung sauer, so wird sie durch kohlensaures Alkali der Sättigung nahe gebracht, und dann so viel kohlensaure Baryterde, die man zuvor mit Wasser zu einer Milch angerieben hat, nach und nach zugesetzt, dafs die Lösung neutral reagirt. Unter öfterem Umrühren läfst man das Ganze eine Viertelstunde stehen, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Das Ungelöste, das die ganze Menge der Thonerde enthält, wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst *), die gelöste Baryterde durch Schwefelsäure niedergeschlagen, und nach Entfernung der schwefelsauren Baryterde die Thonerde durch Ammoniak auf die oben S. 50 angeführte Weise gefällt. Aus der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit wird die gelöste Baryterde ebenfalls durch Schwefelsäure weggeschafft, und sodann die Magnesia am zweckmäfsigsten durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. — Diese Methode steht zwar in vieler Hinsicht der einfachen Trennung der beiden Basen durch Ammoniak sehr nach; sie wird indessen bei der Analyse sehr zusammengesetzter Körper oft mit Vortheil angewandt.

Dasselbe gilt von der oben S. 55 kurz angeführten Methode, die beiden Basen aus einer Lösung, zu welcher man Weinsteinsäure gesetzt hat, auf die Weise zu scheiden, dafs man die Lösung mit Ammoniak übersättigt und phosphorsaures Natron hinzufügt, wodurch die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird, die Thonerde aber vollständig gelöst bleibt. Es ist erwähnt worden, dafs diese Methode sehr gut angewandt werden kann, um sehr kleine Mengen von Magnesia aus der Thonerde auszuscheiden; aber zu einer Trennung beider Basen eignet sie sich schon deshalb nicht, weil es mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, die Thonerde in der Lösung zu bestimmen. Aber diese Methode wird bei der Analyse zusammengesetzter Substanzen oft angewandt.

Endlich hat man besonders früher die beiden Basen auf die Weise getrennt, dafs man zu der Auflösung beider Kali- oder Natronhydrat im Uebermaafs hinzufügte; es wird dadurch die Magnesia vollständig ausgeschieden, während die Thonerde gelöst bleibt, und aus der Lösung durch Chlorammonium gefällt werden kann. Die abgeschiedene Magnesia enthält jedoch etwas Thonerde, die selbst durch Kochen mit Alkalihydratlösung nicht aufgelöst werden kann.

*) Wenn in der Lösung Schwefelsäure enthalten war, so bleibt schwefelsaure Baryterde ungelöst.

Digitized by Google

Unter allen beschriebenen Methoden giebt die zuerst erwähnte, die vermittelst reinen Ammoniaks, welche die einfachste ist, die besten Resultate.

Die in der Natur in Verbindung mit Magnesia als Spinell vorkommende Thonerde wird von den Säuren eben so wenig, wie der Corund angegriffen. Man zerlegt ihn auf ganz dieselbe Weise durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali (S. 52) *).

Trennung der Thonerde von der Kalkerde. — Man trennt beide Basen gewöhnlich durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium. Wenn man die Trennung bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt, so würden zwar, wenn das Ammoniak frei von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak ist, nicht mit der Thonerde kleine Mengen von Kalkerde gefällt (wie dies bei der Magnesia immer der Fall ist), allein durch den Zutritt der Luft wird Thonerde durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt, da eine ammoniakalische Lösung von Kalkerde Kohlensäure aus der Luft anzieht und kohlensaure Kalkerde absetzt. Wenn die Menge der gefällten Thonerde nur einigermaafsen grofs ist, so ist die Verunreinigung derselben durch kohlensaure Kalkerde fast gar nicht zu vermeiden. Man pflegt daher die gefällte Thonerde in Chlorwasserstoffsäure zu lösen (welche Lösung sichtlich von einem geringen Brausen begleitet ist) und noch einmal mit Ammoniak zu fällen, um sie möglichst frei von Kalkerde zu erhalten.

Dieselben Unannehmlichkeiten finden statt, wenn man zur Fällung der Thonerde statt des Ammoniaks sich des Schwefelammoniums bedient.

Die Trennung beider Basen ist aber eine genaue, wenn man die Lösung, zu welcher man einen kleinen Ueberschufs von Ammoniak gesetzt hat, so lange erhitzt, bis das freie Ammoniak durch den Geruch nicht mehr zu bemerken ist. Dann braucht man sich bei dem Filtriren nicht zu beeilen, und auch nicht den Zutritt der Luft zu verhindern. Wenn man selbst nach der Fällung der Thonerde durch einen Ueberschufs von Ammoniak das Ganze längere Zeit hat stehen lassen, und sich schon kohlensaure Kalkerde ausgeschieden hat, so wird dieselbe durch Erhitzen wieder vollständig gelöst, indem sie das Ammoniaksalz zersetzt.

Nach dem Abfiltriren der Thonerde fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak (S. 34).

Sind in einer verdünnten Lösung Thonerde und Kalkerde mit Schwefelsäure verbunden enthalten, so wird die Trennung auf die beschriebene Weise bewerkstelligt. Sind keine feuerbeständige Alkalien

*) Auch als feinstes Pulver wird der Spinell durch Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium nicht angegriffen.

Digitized by Google

zugleich in der Flüssigkeit, so erhält man die Thonerde nach dem Glühen rein von Schwefelsäure. — Sind Thonerde und Kalkerde aber in festem Zustand vorhanden, wie dies häufig vorkommt, wenn Verbindungen durch Schwefelsäure zersetzt worden sind, so mufs man zuerst die freie Schwefelsäure, wenn diese vorhanden ist, durch Abdampfen verjagen. Dies mufs mit Vorsicht geschehen; wenn man zu stark erhitzt, so wird auch Schwefelsäure aus der schwefelsauren Thonerde ausgetrieben, und diese kann dann durch Wasser nicht mehr vollständig aufgelöst werden. Löst sich die erhitzte Masse nicht vollständig in Wasser auf, so sucht man durch etwas hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure die Auflösung zu bewirken. Man fällt dann die Thonerde auf die beschriebene Weise durch Ammoniak. — Sind gröfsere Mengen von feuerbeständigen Alkalien vorhanden, hat man z. B. die Verbindung, welche Kalkerde und Thonerde enthält, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, so mufs auch in diesem Falle, auch wenn viel schwefelsaure Kalkerde vorhanden ist, die geschmolzene Masse vollständig in Wasser gelöst werden; die durch Ammoniak gefällte Thonerde wird aber in Chlorwasserstoffsäure gelöst und noch einmal durch Ammoniak gefällt.

Sehr kleine Mengen von Kalkerde können von gröfseren Mengen von Thonerde auch auf folgende Weise getrennt werden. Man fügt zu der Lösung Weinsteinsäure und übersättigt sie darauf mit Ammoniak. Wenn Kalkerde allein in der Lösung enthalten wäre, so würde weinsteinsaure Kalkerde gefällt werden; ist indessen in der Lösung neben der Kalkerde eine nicht zu geringe Menge von Thonerde (oder von einer anderen Base von der Zusammensetzung R^2O^3), so erfolgt keine Fällung. Aus dieser Lösung kann die Kalkerde durch Oxalsäure als oxalsaure Kalkerde gefällt werden; die Thonerde hingegen ist schwieriger und nur durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstands zu bestimmen. Diese Methode wird daher nur in einigen besonderen Fällen angewandt, oder nur, wenn man die Kalkerde und nicht die Thonerde quantitativ bestimmen will.

Trennung der Thonerde von der Magnesia und der Kalkerde. — Ist die Lösung der Basen hinreichend sauer, so übersättigt man sie mit Ammoniek, erhitzt bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs und scheidet in der von der gefällten Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit die Kalkerde von der Magnesia nach früher beschriebenen Methoden. — Ist die Lösung neutral, so wird eine Lösung von Chlorammonium und dann freies Ammoniak hinzugefügt.

Um sehr kleine Mengen von Kalkerde und von Magnesia von gröfseren Mengen von Thonerde zu scheiden, kann man in einigen Fällen folgende Methode anwenden: Man fügt zu der Lösung Weinsteinsäure und übersättigt darauf mit Ammoniak; man erhält dadurch

Digitized by Google

keine Fällung. Durch Oxalsäure fällt man aus der ammoniakalischen Lösung die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia durch phosphorsaures Natron. Die Thonerde ist aber in diesem Falle schwieriger zu bestimmen.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung beider Basen bedient man sich des reinen Ammoniaks und verfährt eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde (S. 57).

Trennung der Thonerde von der Baryterde. — Diese kann durch freies Ammoniak wie die der Thonerde von der Kalkerde bewirkt werden (S. 57). Gewöhnlich aber fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und aus der von der schwefelsauren Baryterde filtrirten Flüssigkeit scheidet man die Thonerde durch Ammoniak ab. Erstere Trennung ist aber wohl vorzuziehen.

Trennung der Thonerde von den Alkalien. — Die Trennung geschieht durch Ammoniak. Die von der Thonerde getrennte Flüssigkeit wird zur Trocknifs abgedampft, und die Alkalien werden durch Glühen der trocknen Masse erhalten, wie es S. 2 beschrieben ist.

Trennung der Thonerde von der Magnesia, der Kalkerde und den Alkalien. — Diese Trennung kommt häufig bei der Untersuchung der Silicate vor. Sie wird auf die Weise bewirkt, dafs man aus der sauren Lösung die Thonerde durch Ammoniak fällt (ist die Lösung neutral, und enthält sie keine ammoniakalischen Salze, so wird Chlorammonium hinzugefügt). Aus der abfiltrirten Lösung fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak (S. 34). Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, um die Magnesia von den Alkalien durch kohlensaures Ammoniak zu trennen (S. 46).

XI. Beryllium.

Bestimmung der Beryllerde. — Die Beryllerde wird aus ihren Lösungen am besten durch Ammoniak gefällt. Doch auch hier ist, wie bei der Fällung der Thonerde durch Ammoniak, ein Uebermaafs des Fällungsmittels zu vermeiden. Hat man indessen ein Uebermaafs von Ammoniak angewandt, so ist es zweckmäfsiger, dasselbe durch Neutralisation mit einer Säure, namentlich mit Essigsäure, zu entfernen, als durch Erhitzen, da die Beryllerde beim Erhitzen die ammoniakalischen Salze zersetzt und sich zum Theil auflöst. Man läfst den voluminösen der gefällten Thonerde sehr ähnlichen Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn erst durch Decantiren und dann auf dem Filtrum aus. Alles was von dem Auswaschen der Thonerde S. 50

Digitized by Google

erwähnt ist, mufs auch bei dem Auswaschen der Beryllerde befolgt werden. Auch sie läfst sich von den Salzen der feuerbeständigen Alkalien schwer durch Auswaschen völlig befreien, und es ist zweckmäfsig, sie nach dem Fällen aus Lösungen, die gröfsere Mengen von Alkalien enthalten, nach dem Auswaschen wieder aufzulösen und von Neuem mit Ammoniak zu fällen. Ammoniakalische Salze verhindern bei gewöhnlicher Temperatur nicht das völlige Ausfällen durch Ammoniak.

Statt des Ammoniaks kann man auch Schwefelammonium zur Fällung der Beryllerde anwenden. Ein Ueberschufs desselben ist hierbei weniger nachtheilig, als ein Ueberschufs von Ammoniak.

Wenn die Beryllerde in einer Lösung mit einer Säure verbunden ist, die sich bei erhöhter Temperatur verflüchtigen läfst, so kann man sie ihrer Menge nach bestimmen, wenn man die Lösung bis zur Trocknifs abdampft und die trockne Masse glüht. Auch wenn die Beryllerde an Schwefelsäure gebunden ist, so kann durch Glühen der abgedampften Masse die Schwefelsäure gänzlich verflüchtigt werden. Um aber aus der schwefelsauren Beryllerde die Schwefelsäure durch Glühen zu verjagen, wird eine weit höhere Temperatur erfordert, als zur Verjagung der Schwefelsäure von der Thonerde (S. 57). Es ist am besten, die schwefelsaure Beryllerde eine kurze Zeit hindurch, nur wenige Minuten, der anfangenden Weifsglühhitze, durch ein kleines Gebläse hervorgebracht, auszusetzen. Durch langes und anhaltendes Rothglühen mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak ist das Verjagen der Schwefelsäure nur schwer und unsicher zu bewerkstelligen.

Enthält aber die Lösung der schwefelsauren Beryllerde Chlorammonium, so wird beim Glühen der trocknen Masse eine bedeutende Menge von Beryllerde als Chlorberyllium verflüchtigt.

Die geglühte Beryllerde löst sich äufserst langsam, aber wenn sie rein ist, vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf, leichter als dies bei der geglühten Thonerde der Fall ist; eine gelinde Wärme beschleunigt die Lösung.

Trennung der Beryllerde von der Thonerde. — Man hat mehrere Methoden, diese beiden Erden von einander zu trennen; sie geben indessen alle nicht sehr scharfe Resultate und erfordern Vorsicht.

Die gewöhnlichste früher nur allein angewandte Trennung beruht auf der Löslichkeit der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak. Man fügt zu der Flüssigkeit, welche beide Erden enthält, eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs und läfst das Ganze unter öfterem Umschütteln mehrere Tage hindurch stehen. Es ist nothwendig, das kohlensaure Ammoniak in einem Ueberschusse hinzuzusetzen, um die anfangs gleichzeitig mit der Thonerde gefällte Beryllerde vollständig aufzulösen. Der voluminöse Niederschlag ver-

Digitized by Google

mindert sich in dem Maafse, als sich die Beryllerde allmälig auflöst. Die Thonerde wird filtrirt, nach dem Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur getrocknet, geglüht und gewogen. Die von der Thonerde abfiltrirte Lösung der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wird in einer Porcellanschale oder besser in einer Platinschale abgedampft, anfangs bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur, um das Sprützen zu vermeiden, das durch die Verjagung der Kohlensäure entstehen kann. In dem Maafse, dafs die Verflüchtigung derselben statt findet, schlägt sich kohlensaure Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Man kann beinahe bis zur Trocknifs abdampfen, darf aber, um das ammoniakalische Salz zu verjagen, die trockne Masse nicht glühen, weil, wenn dieselbe Chlorammonium enthält, beim Glühen ein Theil der Beryllerde sich als Chlorberyllium verflüchtigen würde. Nach Hinzusetzen von Wasser fügt man noch etwas Ammoniak hinzu, um die Beryllerde zu fällen, die sich durch Zersetzung von ammoniakalischem Salze aufgelöst haben könnte.

Bei Anwendung dieser Methode erhält man, wenn man nach kurzer Zeit die in kohlensaurem Ammoniak ungelöste Thonerde filtrirt, zu wenig von derselben. Bei Gegenwart der Beryllerde löst das kohlensaure Ammoniak etwas von der Thonerde auf, und mehr, als ein Ueberschufs desselben allein von der Thonerde aufgelöst haben würde. Die aufgelöste Thonerde scheidet sich indessen bei längerem Stehen wieder ab. Die Behandlung des Niederschlags mit kohlensaurem Ammoniak darf indessen nicht länger als eine Woche fortgesetzt werden. Läfst man das Ganze länger stehen, so fängt auch etwas kohlensaure Beryllerde an sich auszuscheiden (Joy).

Eine Abänderung dieser Methode ist die, dafs man beide Erden gemeinschaftlich durch Ammoniak fällt, den voluminösen Niederschlag noch feucht vom Filtrum in eine Flasche bringt, die verschlossen werden kann, und ihn in dieser mit einem Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Das Filtrum behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht gut aus, und bringt die Lösung ebenfalls (mit Vorsicht) in die Flasche. Die fernere Behandlung ist nun dieselbe wie zuvor. — Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die zuerst beschriebene Weise der zweiten vorzuziehen, weil die Beryllerde unmittelbar nach ihrer Fällung löslicher in kohlensaurem Ammoniak ist, als später nach dem Auswaschen. Man ist aber bisweilen gezwungen, nach der zuletzt beschriebenen Weise zu verfahren, wenn beide Erden gemeinschaftlich durch Ammoniak niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Eine zweite Methode der Trennung beider Erden ist folgende: Die chlorwasserstoffsaure Lösung beider Erden wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Kalihydrat so lange versetzt, bis

der anfangs entstehende Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf man die Lösung mit vielem Wasser verdünnt und sie eine Viertelstunde in einer Platinschale kocht. Es wird dadurch nur die Beryllerde gefällt, welche man mit heifsem Wasser auswäscht und nach dem Glühen wägt. Wenn man die Beryllerde nicht bald durch Filtration trennt, so kann durch die erkaltete Kalilösung nach längerer Berührung etwas davon wieder aufgelöst werden. Die Beryllerde ist nach dem völligen Auswaschen frei von Kali. Die Thonerde wird aus der Lösung in Kalihydrat durch Chlorammonium gefällt (C. G. Gmelin). — Es kommt bei dieser Methode sehr darauf an, dafs die Lösungen nicht zu concentrirt, aber auch nicht gar zu verdünnt sind (Th. I S. 211). Gewöhnlich erhält man nach dieser Methode zu viel Thonerde und zu wenig Beryllerde.

Eine dritte Methode der Trennung beider Erden ist die, dafs man zur Lösung Chlorammonium fügt, dann durch Ammoniak die Fällung hervorbringt, und darauf unter Erneuerung des verdampften Wassers so lange kocht, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen (Berzelius). Man mufs hierbei sehr lange erhitzen, da die Beryllerde sich nur langsam in Chlorammonium auflöst. Man prüft durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, ob keine Spuren von Ammoniak aus der etwas erkalteten Flüssigkeit mehr entweichen. Durch das lange Kochen ist die Thonerde sehr gelatinös geworden, und mufs so behandelt werden, wie es S. 50 gezeigt ist.

Diese Methode, die zuverlässige Resultate geben kann, kann besonders auch dann angewandt werden, wenn eine nach einer andern Methode ausgeschiedene Thonerde Beryllerde enthält.

Die Trennung der Thonerde von der Beryllerde kann durch kohlensaure Baryterde bewirkt werden, welche bei gewöhnlicher Temperatur erstere und nicht letztere fällt. Diese Methode giebt annähernde Resultate, aber nur dann, wenn man die Lösung der beiden Erden nach dem Zusetzen von kohlensaurer Baryterde, die man vorher mit Wasser zu einer Milch angerieben hat, sehr bald (nach einer Viertelstunde) filtrirt. Man verfährt hierbei so, wie bei der Trennung der Thonerde von der Magnesia (S. 56). Aus der Flüssigkeit, welche von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirt ist, entfernt man die gelöste Baryterde durch Schwefelsäure und fällt darauf die Beryllerde mit Ammoniak oder mit Schwefelammonium.

Beide Erden können nach Joy auf folgende Weise getrennt werden: Man fügt zu der Lösung schwefelsaures Kali und etwas Schwefelsäure, wenn diese nicht schon vorhanden ist, und concentrirt dieselbe. Nach 24 Stunden werden die Krystalle des entstandenen Alauns gesammelt und abgewaschen, die Flüssigkeit wird darauf wieder durch Abdampfen concentrirt und der entstandene Anschufs wiederum ge-

Digitized by Google

sammelt. Die so erhaltene Mutterlauge wird nun mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Sie enthält nur sehr geringe Spuren von Thonerde, und die ganze Menge der Beryllerde.

Es sind noch viele Methoden der Trennung der Beryllerde von der Thonerde vorgeschlagen worden, die aber nach genauer Prüfung entweder ungenaue Resultate geben oder sehr umständlich sind, ohne dabei doch eine gröfsere Genauigkeit als die beschriebenen zu erreichen. Sie können deshalb hier nicht erwähnt werden.

Die Beryllerde kommt in Verbindung mit Thonerde in der Natur als Chrysoberyll vor; er wird wie der Corund von Säuren fast gar nicht angegriffen. Man zerlegt ihn am besten vermittelst Schmelzens mit zweifach-schwefelsaurem Kali, wie den Corund (S. 52).

Trennung der Beryllerde von der Magnesia. — Man setzt zur Lösung Chlorammonium, und fällt bei gewöhnlicher Temperatur die Beryllerde durch Ammoniak. — Genauer indessen dürfte die Scheidung durch kohlensaures Ammoniak bewirkt werden, durch welches man auf die S. 41 beschriebene Weise die Magnesia fällt, während die Beryllerde aufgelöst bleibt.

Trennung der Beryllerde von den alkalischen Erden. — Sie geschieht durch Ammoniak, das vollkommen frei von Kohlensäure sein mufs. Man mufs bei dieser Trennung mehr Vorsicht anwenden, als bei der Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden (S. 58), indem man durch Erhitzen den Ueberschufs des Ammoniaks nicht verjagen darf, weil dadurch etwas Beryllerde aufgelöst werden könnte. Man mufs daher einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak, und den Zutritt der Luft während des Filtrirens möglichst vermeiden.

Die Trennung der Beryllerde von den alkalischen Erden könnte auch theils durch verdünnte Schwefelsäure allein, wie bei der Baryterde, oder durch Schwefelsäure mit einem Zusatz von verdünntem Alkohol, wie bei der Strontianerde und Kalkerde, bewerkstelligt werden.

Trennung der Beryllerde von den Alkalien. — Sie geschieht vermittelst Ammoniak.

XII. Yttrium.

Bestimmung der Yttererde. — Die beste Methode, die Yttererde aus ihren Lösungen zu fällen, ist die durch oxalsaures Ammoniak. Die Yttererde verhält sich gegen Oxalsäure ähnlich wie die Kalkerde und man hat daher bei der Fällung dieselben Vorsichtmaafsregeln zu beobachten (S. 34). Die oxalsaure Yttererde ist in verdünnten, und namentlich in schwachen, Säuren noch schwerlöslicher als die oxalsaure Kalkerde; und man kann daher statt des oxalsauren Am-

Digitized by Google

moniaks sich einer Lösung von reiner Oxalsäure bedienen. Der Niederschlag mufs sich vollständig senken und 12 bis 24 Stunden stehen, wonach er sich besser filtriren läfst. Auch wenn die Lösungen ammoniakalische Salze enthalten, wird aus ihnen die Yttererde vollständig gefällt.

Durch Glühen verwandelt sich die oxalsaure Yttererde leicht in reine Yttererde, die frei von Kohlensäure ist, und gewogen werden kann.

Ist in der Auflösung Kali enthalten, oder wird die Fällung der Yttererde durch eine Lösung von saurem oder von neutralem oxalsaurem Kali bewirkt, so setzt sich ein Doppelsalz von oxalsaurem Kali und oxalsaurer Yttererde ab, welches durch Glühen in Yttererde und in kohlensaures Kali verwandelt wird. Man kann die Yttererde von dem kohlensauren Kali nicht gut durch Wasser trennen, da die Yttererde sich in einem so fein zertheilten Zustand befindet, dafs es schwer ist, sie abzufiltriren. Man mufs daher das Gemenge in Salpetersäure lösen, und aus der Lösung die Yttererde durch Ammoniak fällen (Th. Scheerer). Besser ist es indessen, die Yttererde aus der sauren Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak zu fällen.

Man kann die Yttererde aus den neutral gemachten Lösungen auch durch weinsteinsaures Alkali fällen. Die weinsteinsaure Yttererde fällt langsam, und das Ganze mufs 24 oder besser 48 Stunden vor dem Filtriren stehen. Die Yttererde fällt aber durch weinsteinsaures Ammoniak nicht ganz so vollständig und erst nach längerer Zeit, wie durch oxalsaures Ammoniak, so dafs diese Methode nicht den Vorzug vor der Fällung durch oxalsaures Ammoniak verdient. Durch Glühen ist die weinsteinsaure Yttererde auch schwieriger als die oxalsaure in reine Yttererde zu verwandeln.

Häufig fällt man die Yttererde aus ihren Lösungen durch Alkalihydrate. Wendet man zur Fällung, wie in den meisten Fällen, Ammoniak an, so schlägt dieses gewöhnlich nur basische Salze nieder, die sich aber meistentheils durch Glühen in reine Yttererde verwandeln; bei Anwesenheit von Schwefelsäure ist dies jedoch nicht der Fall. Hat man die Yttererde daher aus einer schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, so mufs man die gefällte Erde wiederum in Chlorwasserstoffsäure oder besser in Salpetersäure lösen, um sie noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Wegen der Bildung von basischen Salzen hat man vorgeschlagen, die Yttererde statt durch Ammoniak durch Kali- oder Natronhydrat zu fällen. Aber auch bei Anwendung dieser Alkalien vermeidet man die Bildung der basischen Salze nicht, selbst wenn man den Niederschlag mit einem Ueberschufs der Alkalihydrate digeriren läfst. Nach

Digitized by Google

dem Auswaschen mufs man daher auch in diesem Falle die Yttererde wieder lösen, um sie von Neuem durch Ammoniak zu fällen.

Bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen kann nach der Fällung durch Alkalien bei längerem Stehen eine kleine Menge von Yttererde sich wieder auflösen, und diese Menge kann bedeutend werden, wenn das Ganze erhitzt wird. Bei der Fällung durch Kali- oder Natronhydrat ist es daher zweckmäfsig, die ammoniakalischen Salze durch Erhitzen mit einem Ueberschufs der Alkalien zu zerstören.

Trennung der Yttererde von der Beryllerde. — Diese kann durch Oxalsäure bewirkt werden. Die Lösung mufs, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak so neutralisirt werden, dafs sie noch etwas sauer ist; man fügt dann essigsaures Ammoniak, und darauf oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch die Yttererde gefällt wird. Aus der filtrirten Lösung wird die Beryllerde durch Ammoniak gefällt.

Früher hat man die Trennung beider Erden durch Kalihydrat bewerkstelligt, wodurch indessen keine genaue Scheidung bewirkt wird. Wenn man dabei eine erhöhte Temperatur anwendet, so bleibt oft die ganze Menge der Beryllerde bei der Yttererde *).

Trennung der Yttererde von der Thonerde. — Die Yttererde läfst sich auf gleiche Weise von der Thonerde trennen wie von der Beryllerde. Aus der Lösung fällt man die Yttererde durch oxalsaures Ammoniak oder Oxalsäure, je nachdem sie schwach sauer oder neutral ist. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Man erhitzt, bis der Geruch nach freiem Ammoniak nicht mehr zu bemerken ist.

Trennung der Yttererde von der Magnesia. — Diese läfst sich auf ähnliche Weise bewerkstelligen wie die der Kalkerde von der Magnesia. Wenn die Lösung sauer ist, so fügt man so viel Ammoniak hinzu, dafs sie noch sehr schwach sauer ist, und darauf oxalsaures Ammoniak; ist die Lösung neutral, und enthält sie eine hinreichende Menge von ammoniakalischen Salzen, die bei einem Mangel derselben hinzugefügt werden müssen, so kann die Fällung durch Oxalsäure bewirkt werden. In der von der oxalsauren Yttererde getrennten Flüssigkeit fällt man die Magnesia am besten als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Trennung der Yttererde von den alkalischen Erden. — Sie wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Man mufs keinen Ueberschufs von Ammoniak hinzufügen, das man durch Erhitzen nicht verjagen darf, weil dabei sich etwas Yttererde durch Zersetzung der ammoniakalischen Salze auflösen könnte. Das

*) Bei den früheren Analysen der Gadolinite wurde auf diese Weise der Gehalt derselben an Beryllerde meistentheils ganz übersehen, oder viel zu gering angegeben. Auch enthielt fast jede früher dargestellte Yttererde Beryllerde.

Digitized by Google

anzuwendende Ammoniak mufs vollkommen kohlensäurefrei sein. Beim Filtriren vermeidet man möglichst den Zutritt der atmosphärischen Luft durch gutes Bedecken des Trichters und des Glases mit Glasplatten, um eine Bildung von kohlensauren alkalischen Erden zu verhüten. In der von der Yttererde getrennten Flüssigkeit werden die alkalischen Erden nach früher beschriebenen Methoden gefällt.

Trennung der Yttererde von den Alkalien. — Sie geschieht entweder durch Ammoniak, oder durch Oxalsäure, wobei zu beachten ist, dafs die oxalsaure Yttererde schwerlösliche Doppelsalze mit den oxalsauren Alkalien bildet.

XIII. Terbium.

Bestimmung der Terbinerde. — Die Terbinerde wird wie die Yttererde aus ihren Lösungen durch Ammoniak, durch Kali- oder Natronhydrat oder durch Oxalsäure gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Trennung der Terbinerde von der Yttererde. — Die Terbinerde, welche als ein Bestandtheil aller bis jetzt dargestellten Yttererde erkannt ist, kann bis jetzt noch nicht quantitativ von derselben getrennt werden. Annähernd kann man sie von der Yttererde scheiden, wenn man zu der Lösung beider in Chlorwasserstoffsäure nach und nach Ammoniak tröpfelt, wodurch zuerst die Terbinerde, die schwächere Base, als ein basisches Salz gefällt wird, und durch einen gröfseren Zusatz von Ammoniak die Yttererde, welche eine stärkere Base als jene ist (Mosander).

Die Trennung der Terbinerde von den bisher abgehandelten Basen kann auf gleiche Weise, wie die Trennung der Yttererde von denselben, bewerkstelligt werden.

XIV. Erbium.

Bestimmung des Erbiumoxyds. — Sie geschieht wie die der Yttererde.

Trennung des Erbiumoxyds von der Yttererde und der Terbinerde. — Auch das Erbiumoxyd ist als ein Bestandtheil aller bis jetzt dargestellten Yttererde erkannt. Eine quantitative Trennung derselben ist unbekannt. Annähernd trennt man sie in ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure, indem man zu derselben nach und nach Ammoniak setzt. Es wird dadurch zuerst das Erbiumoxyd, weil dieses von den drei Basen die schwächste ist, dann die Terbinerde,

Digitized by Google

und endlich die Yttererde gefällt, welche von ihnen die stärksten basischen Eigenschaften hat (Mosander).

Behandelt man umgekehrt das Gemenge der drei Basen mit äufserst schwacher Salpetersäure, so löst sich zuerst die Yttererde auf, dann die Terbinerde, und am langsamsten das Erbiumoxyd.

Da das schwefelsaure Erbiumoxyd selbst bei +80° nicht verwittert, so könnte es auch durch diese Eigenschaft annähernd von der schwefelsauren Terbinerde getrennt werden, welche schon bei +50° verwittert.

Eine bessere Methode einer annähernden Trennung der drei Oxyde ist die, dafs man zu der neutralen Lösung derselben etwas freie Säure setzt, und dann eine Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali unter fortwährendem Umrühren hinzufügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst. In einigen Stunden wird ein Niederschlag entstehen, der vorzüglich Erbiumoxyd enthält, gemengt mit Terbinerde uud weniger Yttererde. Man setzt darauf von Neuem so lange zweifach-oxalsaures Kali hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser Niederschlag besteht vorzüglich aus Terbinerde, gemengt mit Yttererde. Wird dann die rückständige Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt, so erhält man fast reine oxalsaure Yttererde, freilich nur in geringer Menge. Von den Niederschlägen sind die zuerst erhaltenen am meisten krystallinisch; sie fallen leicht zu Boden, während die letzten mehr pulverförmig sind und langsam niedersinken. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich, die letzten farblos. Wird ein Gemenge von den Oxalaten der drei Basen mit einer sehr verdünnten Säure behandelt, so erhält man zuerst ein Salz, das meistentheils Yttererde enthält; dann eins, das reicher an Terbinerde ist, und das Uebrige enthält hauptsächlich Erbiumoxyd (Mosander).

XV. Cer.

Bestimmung der Oxyde des Cers. — Das Ceroxydul und auch das Ceroxyd*) können aus ihren Lösungen durch Ammoniak, so wie durch Kalihydrat gefällt werden. Es werden indessen dadurch basische Salze (wie bei der Yttererde) gefällt, welche auch beim Digeriren mit Kalihydrat die Säure nur schwierig verlieren. Enthält der Niederschlag keine feuerbeständige Säure, so wird er durch Glühen in Ceroxyd (Ce^3O^4) verwandelt, das in reinem Zustand gelblich ist. Schwefelsäure läfst sich aus dem Niederschlage nur durch Glühen über einem kleinen Gebläse entfernen. Das gefällte Ceroxydul wird schon während des Filtrirens durch Oxydation gelblich.

*) Man sehe Theil I. S. 219, welche Oxydationsstufe des Cers unter diesem Namen gemeint ist.

Da durch Alkalien nur basische Verbindungen niedergeschlagen werden, so fällt man besser das Cer als oxalsaures Ceroxydul. In einer Lösung von Ceroxydul entsteht durch eine Lösung von Oxalsäure oder von oxalsaurem Ammoniak sogleich der weifse Niederschlag des oxalsauren Ceroxyduls, das viele Aehnlichkeit mit der oxalsauren Yttererde hat. Bei der Fällung des oxalsauren Ceroxyduls mufs man dieselbe Vorsicht, wie bei der Fällung der oxalsauren Yttererde beobachten (S. 63). Das Ceroxydul fällt vollständig, selbst wenn in der Lösung kleine Mengen von starken Säuren enthalten sind; eine sehr saure Lösung mufs durch Ammoniak der Neutralisation nahe gebracht, oder auch damit übersättigt werden; im letzteren Falle wird sie durch Essigsäure sauer gemacht, und darauf durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak gefällt.

Ist in der Lösung neben dem Ceroxydul auch Oxyd enthalten, so wird auch dieses mit der Zeit als oxalsaures Ceroxydul gefällt, besonders wenn die Lösung erhitzt wird, indem das Oxyd durch die Oxalsäure zu Oxydul reducirt wird. Besser ist es aber, in diesem Falle zu der Auflösung vor dem Zusatze der Oxalsäure etwas schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffwasser hinzuzufügen, um die Reduction des Oxyds zu Oxydul schnell zu bewirken.

Das ausgewaschene oxalsaure Ceroxydul wird durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Ceroxyd (Ce^3O^4) verwandelt, welches gewogen wird. Es hat zwar nicht immer aber doch in den meisten Fällen diese Zusammensetzung; die Abweichungen sind in jedem Falle äufserst gering, wenn man nur Sorge trägt, es zuletzt im verschlossenen Tiegel über der Lampe oder sicherer über dem Gasgebläse einige Augenblicke heftig zu glühen. Denn das Oxyd, lange beim Zutritt der Luft, besonders aber im Sauerstoffstrome erhitzt, kann eine sehr geringe Menge von Sauerstoff mehr aufnehmen (Rammelsberg).

T r e n n u n g d e s C e r o x y d u l s v o n d e r Y t t e r e r d e (und den die Yttererde immer begleitenden Basen Terbinerde und Erbiumoxyd). — Das Ceroxydul, welches in der Natur fast immer gemeinschaftlich mit der Yttererde vorkommt, und das derselben sehr ähnlich ist, wird auf folgende Weise von derselben getrennt: Man setzt zu der nicht zu verdünnten Lösung, welche Yttererde und Ceroxydul enthält, sie mag etwas sauer oder neutral sein, einen Ueberschufs einer heifs gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, so dafs nach dem Erkalten etwas schwefelsaures Kali herauskrystallisirt. Das Ceroxydul sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft, sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali auflöslich (und zwar leichter darin löslich als in Wasser) das durch Ceroxydul gebildete hingegen unlöslich. Der Niederschlag

Digitized by Google

des schwefelsauren Ceroxydul-Kali ist pulverig und von weifser Farbe. Man läfst ihn sich absetzen, filtrirt nach 24 Stunden und wäscht ihn mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali so lange aus, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Kalihydrat, durch Ammoniak oder durch Oxalsäure keine Fällung von Yttererde mehr zu bemerken ist. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser mit einem kleinen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure (um die Ausscheidung von basischem Salze zu verhindern) aufgelöst, und die Lösung mit Kalihydrat in einem ziemlichen Ueberschusse niedergeschlagen und damit warm digerirt, um die basischen Salze zu zersetzen (Berzelius). — Besser ist es, aus der Lösung das Ceroxydul durch Oxalsäure zu fällen. Es ist vielleicht zweckmäfsig, wegen der Anwesenheit der nicht unbedeutenden Menge von Kali, das oxalsaure Ceroxydul in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und noch einmal, nach der Neutralisation mit Ammoniak, durch Oxalsäure zu fällen.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Ceroxydul durch schwefelsaures Kali abgeschieden ist, enthält das schwefelsaure Yttererde-Kali. Man fällt aus ihr die Yttererde durch Oxalsäure mit der oben S. 64 bemerkten Vorsicht.

Wenn in der Lösung neben Ceroxydul mehr oder weniger Ceroxyd vorhanden ist, so fällt auch dieses durch schwefelsaures Kali; wenn indessen das Ganze mit Wasser verdünnt wird, so bleibt ein gelber Rückstand von basischem schwefelsaurem Oxyd. Man verwandelt daher in der concentrirten Lösung das etwa vorhandene Ceroxyd durch schweflichte Säure oder durch Schwefelwasserstoffwasser in Ceroxydul.

Die Lösung, aus welcher das Ceroxydul durch schwefelsaures Kali gefällt wird, kann neutral, oder etwas sauer durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sein. Im letzteren Falle scheint sogar das Ceroxydul am vollständigsten durch schwefelsaures Kali gefällt zu werden.

Ist geglühtes Ceroxyd von Yttererde zu trennen, oder sind beide in Verbindungen enthalten, die sich schwer in Säuren lösen, so schmelzt man die Substanz mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wird mit wenigem Wasser aufgeweicht, und das Doppelsalz der Yttererde durch Auswaschen mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali vom Cer-Doppelsalze getrennt. Hat man beim Schmelzen sehr viel saures schwefelsaures Kali angewandt, so kann man zu der aufgeweichten Masse etwas kohlensaures Kali hinzufügen, doch nur so viel, dafs die Lösung noch schwach sauer bleibt.

Es gelingt nicht, die Yttererde von den Oxyden des Cers dadurch zu trennen, dafs man sie in Chlorwasserstoffsäure löst, zu der Lösung Weinsteinsäure und darauf Ammoniak hinzufügt. Es fällt mit der

Digitized by Google

weinsteinsauren Yttererde sehr viel weinsteinsaures Ceroxydul, obgleich dasselbe bei Abwesenheit der Yttererde aufgelöst bleiben würde.

Trennung des Ceroxyduls von der Beryllerde. — Sie geschieht wie die Trennung der Yttererde von der Beryllerde durch Oxalsäure (S. 65), kann auch durch schwefelsaures Kali, aber nicht gut durch Kalihydrat bewirkt werden.

Trennung des Ceroxyduls von der Thonerde. — Auch diese geschieht, wie die Trennung der Yttererde von der Thonerde durch Oxalsäure (S. 65), welche Trennungsart der durch Kalihydrat vorzuziehen ist.

Trennung des Ceroxyduls von der Magnesia. — Sie geschieht wie die der Yttererde oder auch der Kalkerde von der Magnesia (S. 65), kann aber auch durch schwefelsaures Kali bewirkt werden.

Trennung des Ceroxyduls von den alkalischen Erden. — Sie geschieht wie die der Yttererde von den alkalischen Erden durch Ammoniak, mit der Vorsicht, die S. 65 erwähnt worden.

Trennung des Ceroxyduls von den Alkalien. — Sie geschieht durch Ammoniak oder durch Oxalsäure, bei welcher letzteren Trennung zu berücksichtigen ist, dafs die oxalsauren Alkalien mit oxalsaurem Ceroxydul unlösliche oder schwerlösliche Doppelsalze bilden können.

Bestimmung des Ceroxyds neben Ceroxydul. — Das Hydrat des Ceroxyds ($Ce^3 O^4$) wird in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgas-Entwicklung aufgelöst, und in Cerchlorür verwandelt. Auch in dem schwefelsauren Ceroxyd, so wie in dem schwefelsauren Ceroxyd-Kali wird durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentbindung das Ceroxyd in Cerchlorür verwandelt. Das geglühte Ceroxyd wird zwar von Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht angegriffen, namentlich wenn es frei von den Oxyden des Lanthans und des Didyms ist, aber es wird von nur etwas verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen aufgelöst, ohne dafs sich Sauerstoff entwickelt, und ohne dafs sich das Ceroxyd in seiner Zusammensetzung verändert, und in dieser Lösung wird es durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentbindung in Cerchlorür verwandelt.

Aus der Menge des entweichenden Chlors kann die Menge des Ceroxyds leicht gefunden werden. Es geschieht am besten auf maafsanalytischem Wege, indem die Verbindungen in einem Kolben längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, bis die Flüssigkeit sich entfärbt und alles freigewordene Chlor von einer Jodkaliumlösung absorbirt ist. Das freigewordene Jod läfst sich durch Titriren mit schweflichter Säure, oder besser mit unterschweflichtsaurem Natron bestimmen. — Die Jodprobe läfst sich auch hierbei so ausführen, dafs man die gepulverte Cerverbindung mit Jodkalium und

Digitized by Google

verdünnter Chlorwasserstoffsäure vermischt, und das Ganze in einem kleinen, damit angefüllten Kolben, der mit einem guten Korke verschlossen ist, unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich überläfst. Die klare braunrothe Flüssigkeit wird alsdann der volumetrischen Probe unterworfen (Rammelsberg).

XVI. Lanthan.

Bestimmung des Lanthanoxyds. — Das Lanthanoxyd wird wie das Ceroxyd, mit welchem es immer in der Natur vorkommt, aus seinen Lösungen durch Kalihydrat, durch Ammoniak, am besten aber durch Oxalsäure gefällt. Durch Fällung mit Alkalien erhält man fast immer basische Salze. Durch Glühen wird das oxalsaure Salz in Lanthanoxyd verwandelt, das auch durch anhaltendes Glühen sich nicht verändert.

Trennung des Lanthanoxyds von den Oxyden des Cers. — Man kennt noch keine Methode, diese Oxyde quantitativ von einander mit Genauigkeit zu scheiden.

Die erste Methode, welche Mosander zu einer annähernden Trennung vorgeschlagen hat, besteht darin, dafs man die geglühten Oxyde mit Salpetersäure, welche frei von salpetrichter Säure sein mufs und mit 50 bis 100 Theilen Wasser verdünnt ist, bei sehr gelinder Wärme behandelt. Es wird dadurch vorzugsweise das Lanthanoxyd aufgelöst, während das Ceroxyd ungelöst zurückbleibt. Die anzuwendende Salpetersäure mufs frei von Schwefelsäure sein, und die zu trennenden Oxyde dürfen ebenfalls diese Säure nicht enthalten. Es ist das sehr oft der Fall, wenn man die Oxyde aus ihren schwefelsauren Lösungen durch Ammoniak oder Kalihydrat gefällt hat. Man mufs dann zu der salpetersauren Lösung etwas salpetersaure Baryterde hinzufügen.

Man erhält indessen auf diese Weise nie übereinstimmende Resultate, auch wenn man dasselbe Gemenge der Oxyde mehrmals derselben Behandlung unterwirft. Denn in den geglühten Oxyden ist das Cer zum Theil als Oxyd, zum Theil aber auch als Oxydul enthalten, beide in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem das Glühen an der Luft kürzere oder längere Zeit dauerte. Schwache Salpetersäure löst aber auch aus dem geglühten Gemenge Ceroxydul auf, während nur das Ceroxyd darin unlöslich ist. Es bleibt ferner mit dem Ceroxyd auch Lanthan- (und Didymoxyd) ungelöst zurück.

Die später von Mosander angegebene Methode ist folgende: Man fällt die gemengten Oxyde aus ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit einer Lösung von Kalihydrat, giefst dann die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, setzt wieder eine concentrirte Lösung

Digitized by Google

von Kalihydrat hinzu und leitet unter Umrühren einen Strom von Chlorgas bis zur völligen Sättigung des Alkalis durch die Flüssigkeit, wodurch das Ceroxydul in Ceroxyd verwandelt wird. Die Hydrate der Oxyde nehmen beim Hineinleiten des Chlors ein anderes Ansehn an, das Volum derselben nimmt ab, und ein schweres hellgelbes oder vielmehr orangefarbenes Pulver, welches ein Hydrat des Ceroxyds ist, fällt zu Boden. Wenn das Chlor keine Veränderung mehr zu bewirken scheint, wird die Flüssigkeit filtrirt; die Lösung, welche stark nach unterchlorichter Säure riecht, wird mit Kalihydratlösung im Ueberschufs versetzt, und die Fällung, welche beim Zutritt der Luft wieder gelb wird, von Neuem derselben Behandlung mit Chlorgas unterworfen, wodurch man wiederum eine neue Menge von Ceroxyd enthält. Wird diese Operation fünf- bis sechsmal wiederholt, so erhält man endlich eine Lösung, aus welcher Kalihydrat einen Niederschlag fällt, welcher an der Luft nicht gelb wird, und der, mit Wasser angerührt, sich durch Behandlung mit Chlorgas vollständig auflöst, ohne eine Spur von gelbem Ceroxyd zurückzulassen.

Das gesammelte Ceroxyd wird nach dem Auswaschen mit einer Lösung von Kalihydrat gelinde digerirt, welches unterchlorichte Säure aufnimmt. Durch sehr schwache Salpetersäure wird darauf noch ein Rückhalt von Kali ausgezogen, worauf das Oxyd ausgewaschen und geglüht wird. Es ist Ceroxyd von citronengelber Farbe.

Aus der Lösung wird durch Kalihydrat oder durch Oxalsäure das Lanthanoxyd (gemeinschaftlich mit Didymoxyd) gefällt.

Eine andere Trennung des Lanthans (und des Didyms) von den Oxyden des Cers ist folgende: Die Oxyde werden durch Oxalsäure gefällt; man fügt vorher etwas schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffwasser hinzu, wenn Ceroxyd in der Lösung vorhanden sein sollte. Nachdem der Niederschlag der oxalsauren Oxyde des Cers und Lanthans (so wie das Didymoxyd) nach dem Auswaschen beim Luftzutritt geglüht worden, werden die Oxyde mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser digerirt, wodurch sie sich auflösen. Darauf verjagt man den gröfsten Theil der freien Schwefelsäure durch Erhitzen, setzt zu dem Rückstand nach und nach viel Wasser hinzu, wodurch basisches schwefelsaures Ceroxyd von schwefelgelber Farbe gefällt wird, während schwefelsaures Lanthanoxyd (und Didymoxyd) aufgelöst bleiben, freilich auch eine kleine Menge von Ceroxydul. Uebergiefst man den Rückstand mit einem Male mit heifsem Wasser, so kann er sich in eine zähe durchsichtige harzähnliche Masse verwandeln, in welchem Zustande er mehr der Einwirkung des Wassers wiedersteht. Man fügt so viel Wasser hinzu, dafs die Flüssigkeit nach dem Absetzen des basischen Salzes ganz farblos erscheint. Durch starkes Glühen mit Hülfe eines kleinen Gebläses kann man aus dem basischen

Digitized by Google

Salze die Schwefelsäure verjagen und es in Ceroxydul-Oxyd verwandeln. Um es vollständig vom Lanthan- und Didymoxyd zu reinigen, kann man es noch einmal in Schwefelsäure lösen, und noch einmal durch Wasser schwefelsaures Ceroxyd fällen. Aus den Lösungen wird das Oxyd des Lanthans (und das des Didyms) durch Oxalsäure gefällt. Durch Glühen werden die oxalsauren Verbindungen in Oxyde verwandelt.

Trennung des Lanthanoxyds von der Yttererde. — Das Lanthanoxyd giebt mit schwefelsaurem Kali ein ganz ähnliches Doppelsalz, wie das Ceroxydul, und dieses ist ebenfalls in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich. Das Lanthanoxyd kann also auf gleiche Weise wie das Ceroxydul von der Yttererde getrennt werden.

Die Trennung des Lanthanoxyds von den übrigen Erden und den Alkalien geschieht wie die Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde von denselben.

XVII. Didym.

Bestimmung des Didymoxyds. — Sie geschieht auf dieselbe Weise wie die des Ceroxyduls und des Lanthanoxyds durch Kalihydrat, Ammoniak oder besser durch Oxalsäure.

Trennung des Didymoxyds vom Lanthanoxyd. — Eine quantitative Trennung dieser Oxyde, die immer zusammen und gemeinschaftlich mit dem Ceroxydul vorkommen, ist noch unbekannt.

Eine annähernde Trennung des Didymoxyds vom Lanthanoxyd kann nach Mosander auf folgende Weise bewirkt werden: Man bereitet die schwefelsauren Salze der beiden Oxyde. Löst man die gemischten Salze bei einer Temperatur, welche $+7°$ nicht übersteigen darf, in 6 Theile Wasser auf und erhitzt die erhaltene Lösung bis zu 40°, so wird eine Quantität von hell amethystfarbenem Lanthanoxyd abgesetzt, welches bei 10 bis 15mal wiederholter Behandlung farblos und fast rein wird. Die vom Lanthansalze getrennte amethystfarbene Lösung wird zur Trocknifs verdampft, und das Salz vom Wasser befreit; es wird auf die beschriebene Weise wiederum gelöst, die Lösung nun aber bis zu 50° erhitzt und, wenn sich kein Salz mehr absetzt, filtrirt. Die nun rothe Lösung verdünnt man mit einem gleichen Gewichte Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, und setzt sie an einem warmen Orte der Abdampfung aus. Es bilden sich nun mehrere Arten von Krystallen, von denen viele eine bedeutende Gröfse haben und zu Boden fallen. Wenn nur noch ein Sechstel der gewöhnlich gelben Flüssigkeit übrig ist, wird sie abgegossen, die am Boden liegende Salzkruste abgeschieden, und die gesammelten Krystalle

Digitized by Google

mit siedendem Wasser geschüttelt, welches schnell abgegossen wird, wobei demselben eine Anzahl kleinerer Krystalle folgen. Die zurückbleibenden grofsen Krystalle bringt man wiederum in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, dampft in zuvor beschriebener Weise ab, und trennt die grofsen rothen Krystalle; bei näherer Prüfung wird man dann finden, dafs diese ein Gemenge von zwei Arten sind. Die einen, welche in langen schmalen Prismen erscheinen, enthalten Lanthan- und Didymoxyd, so wie auch Cer; die übrigen grofsen rothen Krystalle bestehen aus ziemlich reinem schwefelsaurem Didymoxyd, aus dessen Lösung das Didymoxydhydrat durch Kalihydrat gefällt werden kann.

Trennung des Didymoxyds von dem Cer. — Diese Trennung ist schon gemeinschaftlich mit der des Lanthanoxyds beim Lanthanoxyd S. 72 beschrieben worden. Es ist versucht worden, das Ceroxyd vom Didymoxyd durch Baldriansäure zu trennen, nachdem man beide Oxyde in Salpetersäure gelöst hat. Das baldriansaure Ceroxyd ist in der Salpetersäure nicht löslich, während das baldriansaure Didymoxyd sich leicht darin auflöst. Diese Methode der Trennung ist aber keine vollkommene und der oben angegebenen nicht vorzuziehen.

Trennung des Didymoxyds von der Yttererde. — Da das Didymoxyd wie das Lanthanoxyd und die Oxyde des Cers mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz giebt, das in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist, so kann es wie diese Oxyde von der Yttererde getrennt werden (S. 68).

Von den übrigen Basen wird das Didymoxyd wie das Ceroxydul, oder vielmehr wie das Lanthanoxyd, getrennt.

XVIII. Mangan.

Bestimmung des Mangans als Manganoxyd-Oxydul. — Das Manganoxydul wird wie die Magnesia aus seinen Lösungen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt (S. 40). Da das kohlensaure Natron leichter frei von Kieselsäure erhalten werden kann, als das kohlensaure Kali, und da es mit dem kohlensauren Manganoxydul nicht wie mit der kohlensauren Magnesia ein unlösliches oder schwer durch Wasser zersetzbares Doppelsalz bildet (S. 40), so wendet man zur Fällung des kohlensauren Manganoxyduls kohlensaures Natron an. Enthält die Lösung ammoniakalische Salze, so müssen dieselben durch Erhitzen mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkalis zerstört werden. Man dampft am zweckmäfsigsten fast bis zur Trocknifs ab, wodurch das kohlensaure Manganoxydul sich zum Theil schon in Manganoxyd verwandelt, setzt dann heifses Wasser hinzu, und wäscht

Digitized by Google

mit heifsem Wasser aus. Das kohlensaure Manganoxydul ist in Wasser unauflöslich, und läfst sich deshalb besser als die kohlensaure Magnesia auswaschen. Nach dem Trocknen wird es im Platintiegel längere Zeit beim Zutritt der Luft stark geglüht, wodurch es sich vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt, welches gewogen wird. Das Manganoxyd-Oxydul ist eine bestimmte Oxydationsstufe des Mangans, die sich beim Glühen und beim allmähligen Erkalten nicht verändert, wenn nicht reducirende Gasarten einwirken können. Es ist deshalb auch nicht nöthig, wie man vorgeschlagen hat, den durch kohlensaures Alkali erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen durch Glühen unter Wasserstoffgas in Manganoxydul zu verwandeln. Auch läfst sich das Manganoxydul nur dann mit Sicherheit wägen, wenn es einer Weifsglühhitze ausgesetzt war.

Das Manganoxydul kann auch als Hydrat durch Kali- oder Natronhydrat gefällt werden. Der Niedershhlag wird schon beim Filtriren durch Oxydation braun, was indessen bei der Bestimmung des Mangans ohne Nachtheil ist. Durch starkes Glühen verwandelt sich auch dieser Niederschlag in Oxyd-Oxydul. Die Fällung durch kohlensaures Alkali ist indessen vorzuziehen.

Ist das Mangan in der Lösung nicht als Oxydul enthalten, sondern zum Theil als Oxyd, so kann es auf dieselbe Weise durch kohlensaures Natron niedergeschlagen werden. Will man in Lösungen mangansaurer oder übermangansaurer Salze das Mangan als Oxyd-Oxydul bestimmen, so übersättigt man dieselben mit Chlorwasserstoffsäure und erhitzt. Die Säuren des Mangans werden dadurch zu Oxydul reducirt, welches durch kohlensaures Natron gefällt werden kann*).

Man kann in vielen festen Manganverbindungen, in welchen das Mangan mit flüchtigen Substanzen verbunden ist, dasselbe als Oxyd-Oxydul bestimmen. Es verwandeln sich die höheren Oxyde, das Manganoxyd und das Superoxyd, so wie deren Hydrate durch starkes Glühen ebenfalls in Oxyd-Oxydul, so dafs man, wenn diese keine feuerbeständige Verunreinigungen enthalten, den Mangangehalt in ihnen als Oxyd-Oxydul bestimmen kann. Es wird aber eine bei weitem stärkere Hitze erfordert, um die höheren Oxydationsstufen des Mangans in Oxyd-Oxydul zu verwandeln, als dies beim kohlensauren Oxydul nöthig ist, und es ist anzurathen, zum Glühen ein kleines Gebläse anzuwenden, oder erst unter Wasserstoffgas (S. 77) zu glühen, und dann das

*) Man kann in den Lösungen mangansaurer und übermangansaurer Salze durch Zusetzen von Alkohol und Essigsäure, so dafs die Lösung dadurch schwach sauer wird, und Erhitzen die Säuren des Mangans zu braunem Oxyd reduciren, das man nach dem Auswaschen durch Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt. Es ist aber nöthig, das Ganze längere Zeit stehen zu lassen, weil sonst die Flüssigkeit durch suspendirtes Manganoxyd bräunlich gefärbt abfiltrirt.

Digitized by Google

erzeugte Manganoxydul durch Glühen an der Luft in Oxyd-Oxydul zu verwandeln. Jedenfalls mufs man so lange glühen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Das schwefelsaure Manganoxydul läfst sich indessen auch durch sehr starkes und anhaltendes Glühen, selbst mit Hülfe eines kleinen Gebläses, nur unvollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandeln. Es gelingt dies aber, wenn man von Zeit zu Zeit während des Glühens kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel bringt.

Bestimmung des Mangans als schwefelsaures Manganoxydul. — Diese Bestimmung des Mangans läfst sich wie die der Magnesia (S. 40) ausführen, wenn das Manganoxydul in einer festen Verbindung oder in einer Lösung mit Schwefelsäure, oder mit solchen Säuren verbunden ist, die durch Schwefelsäure verjagt werden können. Auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans, das Oxyd-Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd, können in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt werden, wenn man sie mit Salpetersäure und etwas Oxalsäure behandelt, worin sie sich bei etwas erhöhter Temperatur lösen, sodann Schwefelsäure hinzufügt und abdampft (Déville).

Diese Bestimmung des Mangans ist indessen eine unsichere und ist nicht zu empfehlen. Es ist sehr schwer, die richtige Temperatur zu treffen, selbst wenn keine überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, so dafs bei der Verjagung der letzten Antheile von Wasser nicht auch etwas Schwefelsäure entweicht.

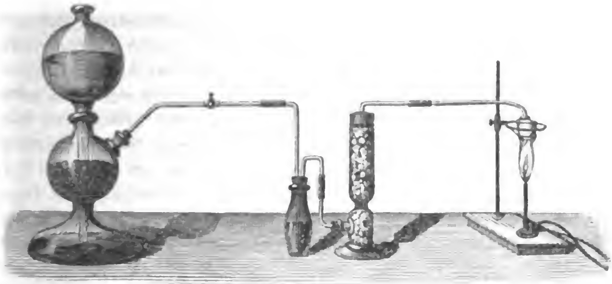
Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan. — In sehr vielen Manganverbindungen kann das Mangan mit Genauigkeit auf die Weise bestimmt werden, dafs man sie, mit Schwefelpulver gemengt, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas einer Rothglühhitze aussetzt, wodurch sich Schwefelmangan ($Mn\,S$) bildet.

Um diese Bestimmung mit Leichtigkeit auszuführen, mengt man in einem kleinen Porcellantiegel die Manganverbindung, am besten in gepulvertem Zustande, mit Schwefelpulver. Es ist nicht nöthig, sie äufserst fein zu pulvern; auch ist ein sehr inniges Mengen eben so wenig nöthig. Statt des Porcellantiegels darf man nicht einen Platintiegel anwenden, weil dieser durch die Operation etwas leidet, besonders wenn man über einem kleinen Gebläse glüht. Auf den Tiegel bringt man einen Deckel von Porcellan, oder besser von Platin *), der in der Mitte ein rundes Loch hat, durch welches man eine dünne Porcellanröhre (oder auch eine Röhre von Platin, eine Glasröhre eignet sich weniger zu diesem Zwecke) ungefähr einen halben Zoll tief in den Tiegel führt. Die Röhre bringt man mit einem Wasserstoffgas-

*) Ein Platindeckel schliefst im Allgemeinen fester an den Rand des Tiegels, und mufs auch Porcellandeckeln vorgezogen werden, weil diese oft beim Glühen springen.

Digitized by Google

apparate in Verbindung; das Gas wird zuerst durch concentrirte Schwefelsäure und dann durch Chlorcalcium getrocknet und entweicht zwischen Deckel und Tiegel. Man richtet das Ganze so ein, wie es in beistehender Figur abgebildet ist.



Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man den Tiegel allmälig, erhält ihn 5 bis 10 Minuten rothglühend und läfst ihn dann langsam erkalten. Während der ganzen Operation mufs Wasserstoffgas aus dem Tiegel entweichen; strömt das Gas zu langsam, so kann es, besonders beim Erkalten, im Tiegel verbrennen; strömt es zu rasch, so kann etwas Schwefelmangan mit fortgeführt werden. Ist der Tiegel so weit erkaltet, dafs man ihn mit der Hand berühren kann, so bringt man ihn in den Exsiccator. Nach der ersten Wägung bringt man in den Tiegel wiederum eine kleine Menge von Schwefelpulver, und glüht von Neuem. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das Gewicht des Schwefelmangans sich nicht mehr verändert. Das Schwefelmangan, welches auf diese Weise bei erhöhter Temperatur erhalten wird, kann genau gewogen werden; es oxydirt sich nicht, wie das auf nassem Wege bereitete. Es hat eine grüne Farbe, wenn es bei nicht zu stark erhöhter Temperatur, eine dunkelgrüne fast schwarze Farbe, wenn es bei sehr starker Rothglühhitze erhalten ist. Es ist hierbei zu bemerken, dafs das Schwefelmangan mit einer gewissen Hartnäckigkeit einen kleinen Theil von überschüssigem Schwefel festhält, den man am besten und sichersten entfernt, wenn man bei der zweiten Operation die Hitze durch ein kleines Gebläse verstärkt. Ohne dasselbe erfordert die gänzliche Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels eine lange und anhaltende Rothglühhitze.

Auf diese Weise kann der Mangangehalt besonders in allen Oxydationsstufen dieses Metalls mit grofser Genauigkeit bestimmt werden, wenn dieselben sonst rein sind und keine feuerbeständigen Verunrei-

Digitized by Google

nigungen enthalten. Auch in den Verbindungen des Manganoxyduls mit Wasser und flüchtigen Säuren wie Kohlensäure kann mit gleicher Genauigkeit die Menge des Metalls bestimmt werden. Schwieriger ist die Bestimmung des Mangans in Verbindungen, die Schwefelsäure enthalten. Glüht man entwässertes schwefelsaures Manganoxydul zu wiederholten Malen mit Schwefel in einer Wasserstoffgasatmosphäre, so erhält man eine gröfsere Menge von Schwefelmangan, als man der Berechnung nach erhalten müfste. Das schwefelsaure Manganoxydul wird nämlich beim Erhitzen mit Schwefel nur wenig und beim mäfsigen Glühen unter Wasserstoff nur langsam zersetzt. Man mufs daher das schwefelsaure Manganoxydul, wenn man seinen Mangangehalt als Schwefelmangan bestimmen will, entweder zuvor auf die oben S. 76 angeführte Weise mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak in Oxyd-Oxydul verwandeln, welches man dann leicht in Schwefelmangan überführen kann, oder man kann das schwefelsaure Manganoxydul zuerst allein über einem Gebläse unter Wasserstoff glühen, wodurch man ein Oxysulfuret erhält, und dieses zu wiederholten Malen mit Schwefel und Wasserstoff behandeln, wodurch reines Schwefelmangan entsteht.

Enthält die Manganverbindung Chlor, so ist es unmöglich, dieselbe durch Schwefel und Wasserstoff in reines Schwefelmangan zu verwandeln. Bei Anwendung von reinem Manganchlorür bildet sich auf diese Weise eine Verbindung von Chlor- und Schwefelmangan, aus der durch oft wiederholte Behandlung mit Schwefel und Wasserstoff oder Wasserstoff allein das Chlor nicht ausgetrieben werden kann. Wendet man dabei eine starke Hitze an, so wird Manganchlorür verflüchtigt.

Fällung des Mangans aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium. — In sehr vielen Fällen fällt man das Mangan, besonders um es von andern Substanzen zu trennen, es mag in der Lösung als Oxydul oder auch als Oxyd enthalten sein, vermittelst Schwefelammoniums als Schwefelmangan. Die Lösung wird durch Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschufs hinzugefügt werden kann; wenn dadurch eine Fällung von Manganoxydul oder Oxyd entsteht, so ist dies von keinem Nachtheil; durch Zusetzen von Schwefelammonium entsteht Schwefelmangan, dessen vollständige Abscheidung indessen langsam erfolgt. Man darf deshalb den Niederschlag nicht unmittelbar nach der Fällung filtriren, sondern mufs ihn in einem gegen die Luft geschützten Glase 24 Stunden sich absetzen lassen. Das Filtriren darf nicht unterbrochen werden, weil der Niederschlag eine grofse Neigung hat sich zu oxydiren; er darf daher auch nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, sondern man mufs dazu Wasser anwenden, zu dem eine sehr geringe Menge von Schwefelammonium hinzugefügt ist.

Digitized by Google

Wegen der leichten Oxydirbarkeit ist es unmöglich, nach dem Trocknen aus dem Gewichte des Schwefelmangans die Menge des Mangans zu bestimmen. Wenn es aber auch durch Zersetzung an der Luft eine braune Farbe angenommen hat, so kann es durch starkes und anhaltendes Glühen beim Zutritt der Luft mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak in Manganoxyd-Oxydul verwandelt werden. Sicherer und einfacher ist es aber, das gefällte Schwefelmangan auf die S. 77 angegebene Weise durch Glühen mit Schwefel unter Wasserstoffgas in reines Schwefelmangan zu verwandeln.

Abscheidung des Mangans durch Chlor. — Es ist ein grofser Vortheil bei der Trennung des Mangans von anderen Substanzen, dafs man, wenn dasselbe als Oxydul in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, es in Oxyd (oder in noch höhere Oxydationsstufen), andrerseits alle höheren Oxydationsstufen leicht wieder in Manganoxydul verwandeln kann. Ist daher das Oxydul von anderen starken Basen zu trennen, so verwandelt man es in Oxyd, und soll letzteres von schwachen Basen geschieden werden, so ist es zu Oxydul zu reduciren.

Die Oxydation des Manganoxyduls zu Oxyd geschieht am zweckmäfsigsten durch starkes Chlorwasser. Das Chlor oxydirt das Oxydul vollständig nur bei Einwirkung einer etwas erhöhten Temperatur und wenn das Manganoxydul an schwache Säuren gebunden ist; soll daher die Trennung des Manganoxyduls von starken Basen bewirkt werden, so mufs man zur Oxydation des Oxyduls dasselbe an eine schwache Säure binden. Die Verbindungen der Alkalien mit der Essigsäure eignen sich hierzu am besten.

Bei der Oxydation des Manganoxyduls durch Chlor verfährt man am zweckmäfsigsten folgendermafsen: Man wendet dazu die Lösung concentrirt, wenigstens nicht zu verdünnt, an. Ist dieselbe stark sauer, so fügt man so viel kohlensaures Natron hinzu, dafs sie neutral oder nur schwach sauer ist, setzt dann essigsaures Natron hinzu, und erwärmt sie bis zum Kochen. Es kann dies in einem Becherglase geschehen. Während des Erhitzens fügt man concentrirtes Chlorwasser hinzu, bis nach dem Umrühren das Ganze nach Chlor riecht *). Die Operation ist sicher beendet, wenn die Flüssigkeit nach Ausscheidung eines schwarzen oder dunkelbraunen Niederschlags durch Bildung von Uebermangansäure roth erscheint. Man erreicht das nicht, wenn vor dem Zusetzen des essigsauren Natrons die Lösung nicht durch kohlensaures Natron fast vollständig neutralisirt worden ist. Man läfst darauf etwas absetzen, und fügt zu der noch warmen Lösung eine sehr kleine

*) Enthält das Chlorwasser viel Chlorwasserstoffsäure, so mufs noch etwas kohlensaures Natron hinzugefügt werden.

Digitized by Google

Menge von Alkohol hinzu, wodurch die Lösung nach einiger Zeit entfärbt und die Uebermangansäure zu unlöslichem Oxyd reducirt wird.

Das erhaltene Oxyd hat eine mehr oder minder schwarze Farbe, und verschiedene Zusammensetzung. Es mufs mit heifsem Wasser gut ausgewaschen werden. Man verwandelt es darauf durch starkes Glühen in Oxyd-Oxydul.

Hat man den Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen, und enthält er noch Natron, so vermindert sich zwar beim ersten Glühen sein Gewicht durch Verlust an Sauerstoff, wie dies auch bei den gut ausgewaschenen Niederschlägen der Fall ist; aber bei fernerem Glühen vermehrt sich das Gewicht, und zwar nicht ganz unbedeutend, weil dann durch den Einflufs des Natrons das Mangan sich höher oxydirt. Die Gewichtsvermehrung kann selbst mehr als ein Proc. von der Menge des Niederschlags betragen.

Hat sich etwas vom Niederschlage so fest an den Wänden des Gefäfses abgesetzt, dafs es durch mechanische Mittel nicht davon abgelöst werden kann, so befeuchtet man es mit einem oder einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, oder man übergiefst es mit einer geringen Menge von einer Lösung der schweflichten Säure, wodurch es sich rasch als Manganchlorür, oder als unterschwefelsaures Manganoxydul auflöst, sättigt mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron hinzu, erhitzt, während man Chlorwasser hinzufügt, und bringt die geringe Menge des schwarzen Niederschlags zu dem andern.

Enthält die Manganlösung eine nicht zu geringe Menge von ammoniakalischen Salzen, so kann man das Oxydul in derselben nach Zusetzen von essigsaurem Natron nicht vermittelst Chlors oxydiren. Man mufs dann vorher das ammoniakalische Salz durch kohlensaures Natron zerstören.

Es gelingt nicht, das Mangan ganz vollständig abzuscheiden, wenn man, um feuerbeständige Bestandtheile zu vermeiden, die Lösung mit Ammoniak sättigt, essigsaures Ammoniak und Chlorwasser hinzufügt und erhitzt.

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden des Mangans auf maafsanalytischem Wege. — Jede Verbindung des Mangans, die mehr Sauerstoff enthält, als im Oxydule enthalten ist, entwickelt beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, wenn sie in derselben auflöslich oder durch sie zersetzbar ist, Chlor. Diese Eigenschaft kann man vortrefflich benutzen, um den Sauerstoffgehalt in den höheren Oxyden des Mangans mit grofser Genauigkeit auf maafsanalytischem Wege zu bestimmen. Man bringt einige Decigramme der zu untersuchenden Verbindung in feingeriebenem Zustand in ein kleines Kölbchen, füllt dasselbe zu zwei Dritteln mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und leitet das beim Erhitzen sich entbindende Chlor-

Digitized by Google

gas in eine Jodkaliumlösung. Ein Atom Sauerstoff in der Manganverbindung macht aus der Chlorwasserstoffsäure ein Aequivalent Chlor, und dieses aus der Jodkaliumlösung wiederum ein Aequivalent Jod frei, welches in der überschüssigen Jodkaliumlösung gelöst bleibt und die vorher farblose Lösung braun färbt. Das frei gewordene Jod läfst sich durch Titriren mit schweflichter Säure, oder besser mit unterschweflichtsaurem Natron bestimmen (Bunsen).

Nach einer andern Methode löst man die Manganverbindung in Chlorwasserstoffsäure gemeinschaftlich mit einer bestimmten überschüssigen Menge von Eisenoxydul auf, welches durch das freiwerdende Chlor in Oxyd verwandelt wird. Der Ueberschufs des Eisenoxyduls wird darauf durch übermangansaures Kali gemessen. So lange Eisenoxydul im Ueberschufs vorhanden ist, kann sich keine Spur von freiem Chlor entwickeln. Man wendet als Eisenoxydul mit Sorgfalt dargestelltes pulverförmig-krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul an, oder löst eine bestimmte Menge von metallischem Eisen in Chlorwasserstoffsäure auf. Nach Mohr ist es zweckmäfsig, sich des krystallisirten Doppelsalzes von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammoniak zu bedienen, das durch den Einflufs der Luft sich weniger als das schwefelsaure Eisenoxydul oxydiren soll, was indessen nicht der Fall zu sein scheint, wenn das schwefelsaure Eisenoxydul aus einer sehr concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt ist. — Auf diese Weise werden 2 Atome der Eisenoxydulsalze, durch 1 Atom Mangansuperoxyd, Manganoxyd, oder Manganoxyd-Oxydul oxydirt.

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden des Mangans durch Glühen. — Da das Manganoxyd-Oxydul die einzige Oxydationsstufe des Mangans ist, welche sich durch Glühen nicht verändert, und da alle Oxyde des Mangans durch Glühen in dieselbe verwandelt werden, so kann man den Sauerstoffgehalt der höheren Oxydationsstufen durch den Gewichtsverlust bestimmen, den sie durch das Glühen erleiden. Es mufs dabei vorausgesetzt werden, dafs die Manganverbindungen rein sind. Enthalten sie namentlich selbst nur kleine Quantitäten von Basen oder von kohlensauren Verbindungen eingemengt, so kann man durch den Glühverlust ganz unrichtige Resultate erhalten.

Ist nämlich Manganoxyd-Oxydul mit Sesquioxyden (Oxyden von der Zusammensetzung R^2O^3) gemengt, und wird es beim Zutritt der Luft stark geglüht, so verändert es sich nicht an Gewicht; ist statt des Manganoxyd-Oxyduls Manganoxyd oder eine noch höhere Oxydationsstufe mit einem oder mehreren von jenen Oxyden gemengt, so wird es wie in reinem Zustand durch Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt. Es sind indessen nur Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd in dieser Hinsicht untersucht worden.

Ist aber das Manganoxyd-Oxydul mit Isoxyden (Basen von der

Digitized by Google

Zusammensetzung RO) gemengt, und wird diese Mengung beim Zutritt der Luft geglüht, so wird das Oxyd-Oxydul dadurch in Manganoxyd verwandelt, das in Verbindung mit einigen oder einer der starken Basen auch durch sehr starkes Glühen nicht Sauerstoff verliert und sich in Oxyd-Oxydul verwandelt. Es ist hierzu nothwendig, dafs die starke Base im Ueberschufs oder auch in solcher Menge vorhanden sei, dafs sich die Verbindung $RO + Mn^2O^3$ bilden kann. Wird statt Oxyd-Oxydul Manganoxyd, oder Manganoxydhydrat mit einer starken Base gemengt, dem Glühen unterworfen, so wird das Oxyd in seiner Zusammensetzung nicht verändert.

Ist Manganoxyd-Oxydul oder Manganoxyd mit einem Ueberschufs eines kohlensauren Salzes gemengt, welches wie kohlensaure Baryterde für sich durch Glühen die Kohlensäure nicht verliert, so wird das Oxyd-Oxydul in Oxyd verwandelt, das Oxyd bleibt unverändert, und es wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, dafs sich die Verbindung $BaO + MnO^3$ bilden kann, welche gemengt mit dem Ueberschufs des kohlensauren Salzes zurückbleibt (Krieger).

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden des Mangans vermittelst Oxalsäure. — Man hat eine Menge von indirecten Methoden vorgeschlagen, um den Sauerstoff in den höheren Oxydationsstufen des Mangans zu bestimmen. Eine der besten ist die vermittelst Oxalsäure. Freie Oxalsäure erzeugt mit den höheren Oxyden oxalsaures Manganoxydul; neutrales oxalsaures Alkali auch in aufgelöstem Zustande wirkt nicht auf die höheren Oxyde des Mangans, wohl aber bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen verwandelt sich durch den Sauerstoff der Manganoxyde die Oxalsäure in gasförmige Kohlensäure. Ein Atom Sauerstoff, welches die Oxydationsstufe mehr als das Manganoxydul enthält, entspricht zwei Atomen gasförmiger Kohlensäure, die durch den Gewichtsverlust bestimmt wird.

Zu diesem Versuche wählt man zweckmäfsig zwei kleine Kölbchen, die ungefähr 60 bis 80 Gramme Wasser fassen können, von dünnem Glase, damit sie nicht von zu bedeutendem Gewichte sind; das eine kann etwas kleiner als das andere sein. In dem etwas gröfseren bringt man eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Oxydationsstufe des Mangans, etwa 2 bis 3 Grm., die man sehr fein zerrieben und bei 100° getrocknet hat; man schüttet ferner etwa 2½ Theile gepulvertes neutrales oxalsaures Kali oder etwas weniger neutrales oxalsaures Natron, und so viel Wasser hinzu, dafs das Kölbchen bis zu einem Drittel gefüllt wird. In das kleinere Kölbchen bringt man concentrirte englische Schwefelsäure, und füllt es damit bis zur Hälfte. Man versieht beide Kölbchen mit Korken; durch jeden Kork werden zwei dünne Glasröhren geführt. Die eine Glasröhre des etwas gröfseren

Digitized by Google

Kölbchens geht bis zum Boden desselben, ist unten offen und wird an dem oberen Ende mit einem Wachskügelchen luftdicht verschlossen. Die andere Glasröhre des gröfseren Kölbchens verbindet dieses mit dem kleineren, ist zweimal rechtwinklicht gebogen, und an beiden Enden offen; das Ende, welches in das gröfsere Kölbchen geht, reicht nur bis einige Linien unter dem Korke desselben, das andere Ende hingegen geht durch den Kork des kleinen Kölbchens bis fast auf den Boden desselben; die zweite Röhre des kleineren Kölbchens, an beiden Seiten offen, reicht mit dem unteren Ende nur einige Linien bis unter den Kork, während das obere Ende über demselben zwei bis drei Zoll hervorragen kann. An das offene obere Ende dieser Röhre des kleineren Kölbchens kann man einen durchbohrten Kork anbringen, um, nachdem der ganze Apparat, der nicht mehr als 100 Grm. schwer zu sein braucht, gewogen und das Wachskügelchen auf die erste Glasröhre gesetzt worden, etwas Luft aus demselben zu saugen. Beim Aufhören des Saugens fliefst etwas Schwefelsäure nach dem gröfseren Kölbchen über, und es entwickelt sich sogleich Kohlensäuregas, welches die Schwefelsäure in der gebogenen Röhre zurücktreibt und nur aus dem kleineren Kölbchen entweichen kann, nachdem es durch die Schwefelsäure gegangen ist, welche den Wasserdampf, den das Kohlensäuregas mit sich führt, zurückhält. Wenn die gleichmäfsige Entwickelung der Kohlensäure nachgelassen hat, wiederholt man das Aussaugen der Luft, und läfst etwas Schwefelsäure von Neuem in das gröfsere Kölbchen fliefsen. Nach einer Viertel- oder halben Stunde, wenn die Anfangs oft röthliche Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist (welche von gelöstem Manganoxyd herrührt) hat auch die Manganverbindung die schwarze oder braune Farbe verloren. Man saugt darauf noch mehr Luft aus, um noch mehr Schwefelsäure in das gröfsere Kölbchen zu bringen, damit die Flüssigkeit sich etwas erhitzt, und die gelöste Kohlensäure ausgetrieben wird. Man nimmt darauf das Wachskügelchen fort, saugt atmosphärische Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und wägt ihn darauf. Der Gewichtsverlust zeigt die verjagte Kohlensäure an, aus deren Gewicht man die Menge des von der Manganverbindung abgegebenen Sauerstoffs berechnet (Fresenius und Will).

Zu diesem Versuche kann man sich noch anderer Apparate, zum Theil von minderem Gewichte bedienen, wie solche weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure beschrieben sind.

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden des Mangans vermittelst Kupfers. — Diese Methode gründet sich darauf, dafs das Chlor, welches aus Chlorwasserstoffsäure durch die Oxyde des Mangans entwickelt wird, Kupferchlorür bildet, wenn es mit einem Ueberschufs von Kupfer in Berührung kommt. Aus der Menge des

in Chlorür verwandelten Kupfers bestimmt man die Menge des Sauerstoffs. Man verfährt dabei auf folgende Weise. Eine gewogene Menge der fein geriebenen und bei 100° getrockneten Manganverbindung wird in einen Kolben gebracht, dessen Mündung mit einem Korke verschlossen werden kann, durch welchen eine enge Glasröhre geht. Man übergiefst die Manganverbindung mit etwas Wasser, bringt, wenn man 3 bis 4 Grm. der Verbindung angewandt hat, etwa 30 Gramme recht blank gescheuerte, nicht zu dünne Kupferstreifen hinein, die man vorher genau gewogen hat, und darauf so viel Chlorwasserstoffsäure, als zur Lösung der Manganverbindung nothwendig ist, worauf man den Kolben sogleich mit dem Korke, und die Mündung der Röhre mit einem Wachskügelchen verschliefst. Man läfst das Ganze erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt allmählig bis zur Lösung der Manganverbindung und kocht zuletzt kurze Zeit, nachdem man vorher das Wachskügelchen von der Röhre genommen. So bald wie man aber mit dem Erhitzen und Kochen aufhört, wird die Glasröhre sogleich mit dem Wachskügelchen wieder verschlossen. Während der Lösung der Manganverbindung darf keine Spur von Chlor sich entwickeln, was der Fall sein würde, wenn man eine starke Chlorwasserstoffsäure und plötzliches starkes Erhitzen anwenden wollte. Nach dem Erkalten nimmt man die Kupferstreifen heraus, spült sie mit Wasser gut ab, trocknet und wägt sie. Zwei Atome von dem in Chlorür verwandelten Kupfer entsprechen einem Atom Sauerstoff, welchen die Manganverbindung zur Erzeugung des Chlors hergegeben hatte. Das erzeugte Kupferchlorür bleibt theils in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, theils scheidet es sich als weifses Pulver aus. Sollte etwas davon auf den Kupferstreifen fest sitzen, so behandelt man dieselben mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und darauf mit Wasser. Man kann das Ausscheiden des Kupferchlorürs aber ganz verhindern, wenn man in dem Kolben die zu untersuchende Manganverbindung statt mit etwas Wasser mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium übergiefst, in welcher sich das Chlorür löst.

Diese Methode giebt für die meisten, namentlich für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate, obgleich auch beim Ausschlufs der Luft die Chlorwasserstoffsäure eine Spur von Kupfer aufzulösen vermag (Th. I S. 302).

Bestimmung des Wassers in den Oxyden des Mangans. — Enthalten die Manganoxyde Wasser, so kann man dasselbe zugleich mit dem Sauerstoff bestimmen. Von der fein zerriebenen und bei 100° getrockneten Manganverbindung bringt man etwas in ein Glaskölbchen, das man aus einem Stücke einer Glasröhre von starkem sehr schwer schmelzbarem Glase geblasen und vorher gewogen hat. Nachdem man die Substanz eingefüllt hat, wird es wieder gewogen und

dann wird die Röhre des Kölbchens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze ausgezogen, und zugleich so gebogen, dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht. Der Apparat wird darauf wieder gewogen, und mit einer kleinen gewogenen Chlorcalcium-Röhre so in Verbindung gebracht, dafs die Spitze durch den einen Kork dieser Röhre luftdicht hindurchgeht. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel längere Zeit hindurch vermittelst einer Lampe so stark als es das Glas der Kugel ohne zu schmelzen erlaubt. Es entwickelt sich dadurch der ganze Wassergehalt der Verbindung und ein Theil des Sauerstoffs. Durch die Flamme einer kleinen Lampe treibt man alles Wasser in die Chlorcalcium-Röhre, was wegen des zugleich entweichenden Sauerstoffs gelingt. Noch heifs schmilzt man die ausgezogene Spitze der Retorte bei der Biegung ab, weil gewöhnlich ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze in dem Chlorcalcium-Rohre hängen bleibt, und wägt die Chlorcalciumröhre mit dieser Spitze. Man trocknet darauf die Spitze und wägt sie, so wie auch die Retorte, nachdem man vorher, da sie verdünnte Luft enthält, die Spitze derselben abgeschnitten hat. Der Gewichtsverlust der Retorte giebt das gemeinschaftliche Gewicht des entwichenen Sauerstoffs und des Wassers; die Gewichtszunahme der Chlorcalcium-Röhre, nach Abzug des Gewichts der getrockneten Spitze, zeigt die Menge des Wassers an. — Durch das Glühen in der kleinen Retorte ist es nicht möglich gewesen, das höhere Oxyd des Mangans vollständig in Oxyd-Oxydul zu verwandeln. Man glüht deshalb eine gewogene Menge des in der kleinen Retorte erhitzten Oxyds in einem Platintiegel, bis es nicht mehr an Gewicht verliert, und vollständig in Oxyd-Oxydul verwandelt ist. — Man mufs indessen nie unterlassen, das erhaltene Oxyd-Oxydul auf seine Reinheit zu untersuchen; man mufs es namentlich mit befeuchtetem rothen Lackmuspapier in Berührung bringen, weil es sehr häufig einen kleinen Gehalt an Alkali auch dann enthalten kann, wenn man die Verbindung künstlich dargestellt hat.

Trennung des Mangans von den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms. — Diese Trennung geschieht am zweckmäfsigsten vermittelst schwefelsauren Kalis (S. 68). Das Manganoxydul bleibt in der Lösung, und kann aus derselben durch kohlensaures Natron oder durch Schwefelammonium gefällt werden.

Trennung des Mangans von der Yttererde. — Sie geschieht gewöhnlich durch Oxalsäure. Ist die Auflösung sauer, so bringt man sie durch Ammoniak der Sättigung nahe, fügt dann essigsaures Ammoniak und darauf oxalsaures Ammoniak oder besser Oxalsäure hinzu. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so hat man nicht zu befürchten, dafs Spuren von oxalsaurem Manganoxydul gefällt werden, was bei concentrirten Lösungen der Fall sein kann, besonders wenn man nach

Digitized by Google

der Fällung das Ganze lange vor dem Filtriren stehen läfst. In der von der oxalsauren Yttererde getrennten Lösung fällt man das Manganoxydul durch kohlensaures Natron oder durch Schwefelammonium.

Die Trennung der Yttererde von dem Manganoxydul kann auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man in der concentrirten oder nicht zu verdünnten Lösung das Manganoxydul auf die S. 79 angegebene Weise durch essigsaures Natron und Chlorwasser höher oxydirt und fällt. In der vom Manganoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Yttererde durch oxalsaures Ammoniak.

Trennung des Mangans von der Beryllerde. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Man pflegt sie gewöhnlich durch Kali- oder Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken. Das gefällte Manganoxydul oxydirt sich beim Filtriren durch den Zutritt der Luft höher, wird braun, bleibt aber im Alkalihydrat ungelöst. Diese Methode dürfte indessen nicht ganz genau sein, weil mit dem Manganoxydul etwas Beryllerde gefällt werden könnte.

Die Trennung des Manganoxyduls von der Beryllerde durch kohlensaures Ammoniak gelingt nicht, weil man das Manganoxydul nicht so vollständig wie die Magnesia auf die S. 41 beschriebene Weise durch kohlensaures Ammoniak fällen kann.

Trennung des Mangans von der Thonerde. — Die zweckmäfsigste Trennung beider ist die, dafs man die Lösung, welche Thonerde und Manganoxydul enthält, mit einer Lösung von Chlorammonium zum Kochen bringt, und dann während des Erhitzens so viel Ammoniak hinzufügt, dafs dasselbe sehr wenig vorwaltet. War die Lösung sauer und enthielt sie namentlich freie Chlorwasserstoffsäure, so ist ein Zusetzen von Chlorammonium nicht nöthig. Man erhitzt so lange, bis ein Geruch nach Ammoniak nicht mehr bemerkt werden kann, filtrirt und wäscht die Thonerde aus (S. 50). Das Manganoxydul wird in der abfiltrirten Flüssigkeit gefällt.

Man hat hierbei darauf zu achten, dafs man zu der Lösung nicht früher Ammoniak hinzufügt, als bis durch Kochen alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, und dafs man, nachdem man sie mit Ammoniak etwas übersättigt hat, ununterbrochen das Erhitzen bis zum fast gänzlichen Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs fortsetzt. Versäumt man diese Vorsicht, so bilden sich Spuren von Manganoxyd, welche die gefällte Thonerde verunreinigen.

Wenn in der Lösung neben der Thonerde nur sehr kleine Mengen von Manganoxydul enthalten sind, so glückt es bei der erwähnten Vorsicht, die Thonerde ganz frei von Mangan zu erhalten. Ist aber die Menge des Manganoxyduls bedeutend, so ist dies nur schwer möglich. Die ausgeschiedene Thonerde kann zwar oft vollkommen farblos erscheinen; sie wird aber nach dem Glühen schwach bräun-

Digitized by Google

lich. Man löst sie dann auf die S. 52 erwähnte Weise in verdünnter Schwefelsäure auf, und wiederholt die Fällung noch einmal.

Die Trennung der Thonerde vom Manganoxydul kann auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man zu der Lösung beider Weinsteinsäure hinzufügt, darauf mit Ammoniak übersättigt, wodurch keine Fällung entsteht (Th. I S. 208 und S. 228), und durch Schwefelammonium das Mangan als Schwefelmangen fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist die Thonerde auf keine andere Weise zu erhalten, als durch Glühen des Rückstands der bis zur Trocknifs abgedampften Flüssigkeit. — Diese Methode wird nur in einigen, aber seltenen Fällen angewandt, und ist schon deshalb der ersten Methode nachzusetzen, weil die Bestimmung der Thonerde schwierig ist.

Man erhält keine genauen Resultate, wenn man Thonerde von Manganoxydul durch Kali- oder Natronhydrat trennt. Mit dem Manganoxydul fällt etwas Thonerde, auch wenn erhöhte Temperatur angewandt wird. Das ausgeschiedene Manganoxydulhydrat wird bald nach und nach zu braunem Oxyd oxydirt, was der Trennung nicht hinderlich ist.

Die Trennung der Thonerde vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Baryterde kann bei genauen Untersuchungen weniger empfohlen werden; sie eignet sich mehr zu qualitativen als quantitativen Trennungen. Sie wird so ausgeführt, wie die Scheidung der Thonerde von der Magnesia (S. 56).

Es glückt nicht, die Thonerde von dem Manganoxydul vermittelst des braunen Bleisuperoxyds auf eine Weise zu trennen, wie man das Manganoxydul von der Magnesia und andern starken Basen scheiden kann (siehe weiter unten S. 88).

T r e n n u n g d e s M a n g a n s v o n d e r M a g n e s i a. — Dieselbe wird gewöhnlich auf folgende Weise ausgeführt: Die Auflösung beider Basen wird mit so viel Chlorammonium versetzt, dafs hinzugefügtes Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt; ist die Lösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch Sättigung mit Ammoniak eine hinreichende Menge eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Man fügt darauf Schwefelammonium hinzu, um das Mangan als Schwefelmangan zu fällen. Dasselbe enthält keine Magnesia, wenn man dafür gesorgt hat, dafs durch das freie Ammoniak keine Magnesia fallen konnte. Wenn nach längerem Stehen beim Ausschlufs der Luft das Schwefelmangan sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und behandelt es nach dem Trocknen, und dem Verbrennen des Filtrums auf die S. 76 angegebene Weise. — Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Magnesia. Gewöhnlich übersättigt man dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium zu

Digitized by Google

zerstören und erwärmt sie so lange, bis kein freier Schwefelwasserstoff mehr durch den Geruch zu bemerken ist, worauf man nach dem Filtriren die Magnesia nach Uebersättigung mit Ammoniak durch phosphorsaures Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt (S. 42). Diese Zerstörung des Schwefelammoniums ist indessen nicht nöthig; man kann unmittelbar zu der Flüssigkeit, selbst wenn dieselbe auch durch ausgeschiedenen Schwefel etwas trübe geworden sein sollte, das phosphorsaure Natron setzen, um die Magnesia zu fällen. Wenn die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia etwas eingemengten Schwefel enthalten sollte, so wird derselbe beim Glühen verjagt.

Die Trennung beider Basen durch Schwefelammonium gelingt besonders, wenn die Menge des Manganoxyduls gegen die der Magnesia bedeutend ist. Im umgekehrten Falle kann mit dem Schwefelmangan leicht eine geringe Menge von Magnesia gefällt werden.

Bei vielen Analysen fällt man Magnesia und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali oder Natron, löst beide dann in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie auf die angegebene Weise.

Eine andere Methode der Trennung, die gute Resultate giebt und in vieler Hinsicht der beschriebenen vorzuziehen ist, ist folgende: Man oxydirt in der Lösung das Manganoxydul auf die S. 79 angegebene Weise. In der vom höher oxydirten Mangan abfiltrirten Lösung ist die ganze Menge der Magnesia, welche man nach bekannten Methoden bestimmt.

Diese Methode ist vielleicht die zweckmäfsigste der Trennung beider Basen, und leicht auszuführen. Eine ähnliche Methode der Scheidung, welche weit umständlicher und nur in gewissen Fällen zu empfehlen ist, ist die, das Manganoxydul durch braunes Bleisuperoxyd zu oxydiren, und als Mangansuperoxyd abzuscheiden. Wird zu einer Lösung von Manganoxydul Bleisuperoxyd hinzugefügt, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen, das Mangan vollständig ausgefällt, indem sich eine unlösliche Verbindung von Mangansuperoxyd und Bleioxyd bildet. Auf diese Weise wird das Manganoxydul aus seinen neutralen Lösungen in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure, in Schwefelsäure und in Essigsäure, vollständig gefällt; die Anwesenheit eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure verhindert zwar nicht die vollständige Fällung des Manganoxyduls; beim Erwärmen aber löst sich zu viel Bleioxyd unter Chlorentwicklung auf, und die Menge des anzuwendenden Bleisuperoxyds mufs zwecklos vermehrt werden. Die Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure und von Schwefelsäure verhindert die gänzliche Abscheidung des Mangans; es bilden sich beim Erhitzen purpurrothe Lösungen von salpetersaurem oder von schwefelsaurem Manganoxyd (Th. I S. 229). Für ein Gramm der zu untersuchenden Verbindung wendet

Digitized by Google

man ungefähr 5 Gramm Bleisuperoxyd an, und erhitzt die Lösung der Salze längere Zeit damit (ungefähr eine halbe Stunde); man kann das Erhitzen bis zum Kochen unter Erneuerung des verdampften Wassers steigern. Man fügt darauf einige Tropfen von Salpetersäure hinzu, filtrirt, und wäscht das Unlösliche mit heifsem Wasser aus. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelblei und fällt sodann die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Der ausgewaschene Rückstand wird am besten mit Salpetersäure und etwas Zucker erhitzt, wodurch die Verbindung unter Entwicklung von Kohlensäuregas aufgelöst wird. Nach der Verdünnung mit heifsem Wasser bleibt schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, wenn die untersuchte Verbindung Schwefelsäure enthielt. Aus der salpetersauren Lösung wird das Bleioxyd am besten gröfstentheils durch verdünnte Schwefelsäure und zuletzt durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und darauf das Manganoxydul durch kohlensaures Natron gefällt (Gibbs).

Diese Methode, welche bei der Trennung mehrerer Metalloxyde von dem Manganoxydul mit Vortheil angewandt werden kann, ist grade bei der Trennung der Magnesia von letzterem nicht besonders zu empfehlen, da sie an Einfachheit der Methode nachsteht, das Mangan durch Chlor und essigsaures Natron zu fällen.

Nach Deville trennt man das Manganoxydul von der Magnesia, so wie von anderen starken Basen (den alkalischen Erden und den Alkalien) aus einer salpetersauren Lösung auf die Weise, dafs dieselben in einer Platinschale abgedampft, und der trockne Rückstand bei einer Temperatur von 200° bis 250° so lange erhitzt wird, bis ein mit Ammoniak befeuchteter darüber gehaltener Glasstab keine Entwicklung von Salpetersäure mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetrichter Säure bilden. Es wird hierdurch das Manganoxydul in schwarzes Mangansuperoxyd verwandelt, während die starken Basen die Salpetersäure behalten und nur die Magnesia einen Theil derselben verliert. Behandelt man dann nach dem Erkalten die Masse mit verdünnter Salpetersäure, oder besser, befeuchtet man sie mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak und erhitzt so lange, bis kein freies Ammoniak mehr zu verspüren ist, so bleibt nach dem Zusetzen von Wasser das Mangansuperoxyd ungelöst zurück, während die starken Basen und die Magnesia sich als salpetersaure Salze lösen.

Diese Methode giebt vielleicht bei grofser Sorgsamkeit befriedigende Resultate, namentlich wenn stärkere Basen als die Magnesia vom Mangan zu trennen sind. Vielfältige Versuche haben indessen gezeigt, dafs aus der erhitzten Masse verdünnte Salpetersäure oder sal-

Digitized by Google

petersaures Ammoniak nicht ganz geringe Mengen von Manganoxydul ausziehen, weshalb die Methode nicht zu empfehlen ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und der Magnesia. — Man fällt zuerst die Thonerde und das Manganoxydul gemeinschaftlich durch Schwefelammonium, und aus der filtrirten Lösung die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Der Niederschlag der Thonerde und des Schwefelmangans wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Thonerde vom Manganoxydul auf die S. 86 beschriebene Weise getrennt.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde. — Die zweckmäfsigste Trennung ist die, das Manganoxydul, besonders wenn es in etwas gröfserer Menge vorhanden ist, nach einem Zusatze von essigsaurem Natron durch Chlor zu oxydiren, und in der filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak zu fällen (S. 34).

Sind aber sehr kleine Mengen von Manganoxydul von grofsen Mengen von Kalkerde zu trennen, so pflegt man gewöhnlich zu der Lösung so viel Chlorammonium zu setzen, dafs durch Ammoniak keine Fällung entsteht (ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig), und nach Uebersättigung durch Ammoniak die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde, und in der filtrirten Lösung die kleinen Mengen von Manganoxydul durch Schwefelammonium zu fällen. Ist dann noch Magnesia vorhanden, so ist dieselbe in der von dem Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, und kann unmittelbar in derselben als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden. Man kann auch gemeinschaftlich Manganoxydul und Magnesia durch kohlensaures Alkali fällen, und dann von einander trennen.

Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs, wenn man auch aus einer sehr verdünnten Lösung, die neben vieler Kalkerde kleine Mengen von Manganoxydul enthält, erstere als oxalsaure Kalkerde fällt, dieselbe häufig, besonders wenn man mit dem Filtriren der oxalsauren Kalkerde lange gesäumt hat, Spuren von Mangan enthalten kann, weil sich mit der Zeit etwas in Ammoniak unlösliches Manganoxyd bildet *). Nach dem Glühen ist dann die Kalkerde von gelblicher oder brauner Farbe und hinterläfst nach der Lösung in verdünnter Salpetersäure die geringen Spuren von Manganoxyd ungelöst, welche man nach dem Glühen wägt.

Unzweckmäfsig ist es bei gröfseren Mengen von Manganoxydul dasselbe durch Schwefelammonium als Schwefelmangan zu fällen, ehe man die Kalkerde abgeschieden hat. Das auf diese Weise gefällte Schwefelmangan wird immer geringe Mengen von kohlensaurer Kalkerde enthalten.

*) Sind die Lösungen nicht sehr verdünnt, so kann mit der oxalsauren Kalkerde auch etwas schwerlösliches oxalsaures Manganoxydul gefällt werden.

Digitized by Google

Vermittelst des braunen Bleisuperoxyds kann auf gleiche Weise die Trennung der Kalkerde vom Mangan bewirkt werden, wie die der Magnesia vom Mangan (S. 88). Es ist indessen diese Trennung nur in seltenen Fällen anzuwenden.

Während es nicht möglich ist, Kalkerde von Magnesia durch verdünnte Schwefelsäure bei einem Zusatze von Alkohol zu trennen (S. 45), kann diese Methode bei der Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde wohl glücken. Zu der Lösung beider Basen, die möglichst neutral sein mufs, setzt man das $1\frac{1}{2}$fache Volumen Alkohol (von 0,83 spec. Gew.) und läfst das Ganze einige Zeit hindurch stehen. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Mangan. Durch gelindes Erhitzen wird vor der Fällung des Mangans der Alkohol verjagt. — Saure Lösungen müssen mit Ammoniak neutralisirt werden.

Trennung des Mangans von der Thonerde, Magnesia und Kalkerde. — Man fällt zuerst die Thonerde durch Ammoniak, erhitzt bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs, und trennt in der filtrirten Flüssigkeit die anderen Basen nach den so eben gegebenen Anleitungen.

Trennung des Mangans von der Strontianerde. — Die Trennung geschieht entweder durch Chlorwasser nach Zusetzen von essigsaurem Natron, wie bei der Trennung von der Kalkerde (S. 90), oder sie könnte auch durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol ganz auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie die Trennung der Magnesia von der Strontianerde (S. 45).

Trennung des Mangans von der Baryterde. — Sie gegeschieht durch verdünnte Schwefelsäure ohne Hülfe von Alkohol. — Die Scheidung kann auch vermittelst Chlor und essigsauren Natrons bewirkt werden.

Trennung des Mangans von den Alkalien. — Die gewöhnliche Trennung ist die vermittelst Schwefelammoniums. In der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man das überschüssige Schwefelammonium durch eine Säure, und gewinnt durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien. — Auch durch braunes Bleisuperoxyd kann die Scheidung der Alkalien vom Mangan bewirkt werden, so wie nach der S. 89 beschriebenen Methode von Deville, nach welcher die Alkalien, als die stärksten aller Basen, sicherer vom Mangan zu trennen sind, als die Magnesia und die alkalischen Erden.

Sind in einer Verbindung Alkalien von einer bedeutenden Menge von Magnesia, und zugleich von einer sehr kleinen Menge von Mangan zu trennen, so glückt diese Trennung auf die S. 41 beschriebene Weise durch kohlensaures Ammoniak. Ist aber die Menge des Mangans gegen die der Magnesia bedeutend, so bleibt Mangan in der von

Digitized by Google

Was die S. 80 beschriebene maafsanalytische Untersuchung von Bunsen betrifft, so hat keine Verunreinigung des Braunsteins, auch nicht die von Eisenoxyd und Eisenoxydul, auf die Richtigkeit des Resultats einen nachtheiligen Einflufs, und auch in dieser Hinsicht verdient diese Methode vor allen den Vorzug. — Dasselbe ist auch der Fall bei der S. 81 beschriebenen Prüfung des Braunsteins durch ein Eisenoxydulsalz.

Die S. 82 beschriebene Prüfung des Braunsteins vermittelst Oxalsäure giebt nur bei Abwesenheit von Eisenverbindungen und von Carbonaten genaue Resultate, wenn diese aber anwesend sind, darf sie nicht angewandt werden. Denn die Kohlensäure der Carbonate wird gemeinschaftlich mit der durch das Mangansuperoxyd gebildeten gewogen. Durch Eisenoxyd kann ebenfalls, besonders beim Erhitzen, Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt werden, und die Gegenwart des Eisenoxyduls hat zwar auf die Menge der erzeugten Kohlensäure keinen Einflufs, vermindert aber die Menge des Chlors, welches aus dem Braunstein entwickelt werden kann.

Die S. 83 erörterte Methode, den Braunstein vermittelst Kupfer zu prüfen, eignet sich gut zu technischen Zwecken, weil alle Verunreinigungen (auch die durch kohlensaure Salze) auf das Resultat keinen nachtheiligen Einflufs haben. Die Gegenwart des Eisenoxyduls schadet aus dem so eben angegebenen Grunde; bei Gegenwart von Eisenoxyd im Braunstein verwandelt sich das erzeugte Eisenoxyd auf Kosten des Kupfers in Chlorür; in diesem Falle mufs man dann mit dem Braunstein eine zweite Probe anstellen. Man nimmt eine zweite Menge des Braunsteins und erhitzt dieselbe in einem offenen Kolben so lange, bis das freie Chlor vollständig entwichen ist. Dann erst bringt man ein gewogenes Kupferblech hinein, verschliefst den Kolben auf die früher angegebene Weise, erhitzt und bestimmt den Kupferverlust, den man von dem bei der ersten Probe erhaltenen abzieht.

Will man bei einer genauen Analyse eines Braunsteins alle seine Bestandtheile bestimmen, so mufs man ihn durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auflösen. Es bleiben häufig Kieselerde, Schwerspath und andere Verunreinigungen ungelöst. Zur filtrirten Lösung fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure, um kleine Mengen von Baryterde zu fällen, die selten im Braunstein ganz fehlen. Die filtrirte Flüssigkeit behandelt man mit Schwefelwasserstoffwasser, um kleine Mengen von Kupfer und anderen Metallen als Schwefelverbindungen abzuscheiden. Dann übersättigt man mit Ammoniak und fällt durch Schwefelammonium neben Schwefelmangan und Schwefeleisen sehr kleine Mengen von Schwefelkobalt und Schwefelnickel, die man nach weiter unten beschriebenen Methoden trennt. Die von den Schwefelmetallen getrennte Lösung kann Kalkerde, Magnesia und namentlich Kali enthalten.

Digitized by Google

XIX. Eisen.

Bestimmung des Eisens als Eisenoxyd. — Das Eisen wird, wenn es in einer Flüssigkeit als Oxydul oder als Oxyd enthalten ist, gewöhnlich als Oxyd bestimmt. Eine feste Verbindung, sie mag metallisches Eisen oder eine Oxydationsstufe desselben enthalten, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Oxydation des Oxyduls geschieht durch Salpetersäure, durch Königswasser, durch Chlorwasser oder durch chlorsaures Kali und einer hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure. Ist die Lösung sehr verdünnt, so erfolgt die Oxydation durch Salpetersäure nicht eher, als bis die Flüssigkeit fast bis zum Kochen erhitzt ist *). Bei Anwendung von Chlorwasser oder von Königswasser, und von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure braucht die verdünnte Flüssigkeit einige Zeit hindurch nur mäfsig erwärmt zu werden.

Die Fällung des Eisenoxyds geschieht fast immer durch Ammoniak, das man in einem kleinen Ueberschufs unter gutem Umrühren am besten zu der noch warmen Flüssigkeit hinzusetzt, damit sich kein basisches Salz bildet. Der voluminöse Niederschlag des Eisenoxyds mufs nicht sogleich sondern erst nach einigem Stehen, wenn er sich vollständig gesetzt hat, filtrirt werden. Das Eisenoxyd ist zwar etwas schwer, doch lange nicht so schwer als die Thonerde, auszuwaschen.

Da das Eisenoxyd in überschüssigem Ammoniak gar nicht löslich ist, so hat man nicht nöthig, wie bei der Thonerde den Ueberschufs des Ammoniaks durch Erhitzen zu verjagen.

Nach dem Trocknen, wobei das Volumen des Niederschlags aufserordentlich schwindet, wird derselbe geglüht. Dabei findet oft ein Decrepitiren statt, weshalb man anfangs beim Glühen vorsichtig sein mufs. Da das Trocknen oft lange Zeit erfordert, so kann man den Niederschlag auch wie die Thonerde feucht in den Tiegel bringen (S. 51). Immer mufs man lange bei vollständigem Zutritt der Luft glühen, um sicher zu sein, dafs, wenn während des Glühens durch die Verbrennung des Filtrums sich etwas Oxyd-Oxydul gebildet haben sollte, dasselbe sich vollständig wieder zu Oxyd oxydire, was auch, wenn man den Zutritt der Luft befördert, immer der Fall ist. Man hat deshalb nie oder nur in seltenen Fällen nöthig, das Eisenoxyd nach dem Glühen mit einem oder einigen Tropfen Salpetersäure zu befeuchten, und nach dem Trocknen noch einmal zu glühen.

Da das Eisenoxyd erst in der Weifsglühhitze in Oxyd-Oxydul

*) Bei verdünnten Lösungen, besonders wenn sie wenig Eisen enthalten, kann man oft die durch Stickstoffoxyd hervorgebrachte schwarze Färbung nicht oder kaum bemerken (Th. I S. 248).

Digitized by Google

verwandelt wird, so hat man nicht zu befürchten, dafs beim Glühen über einem einfachen Brenner das Eisenoxyd Sauerstoff verliert.

Wenn man das Eisenoxyd nicht vollständig von allen Salzen durch Auswaschen befreit hat, wenn es namentlich noch kleine Mengen von Chlorammonium enthält, so kann beim Glühen etwas Eisenchlorid verflüchtigt werden. Man kann eine chlorwasserstoffsaure Auflösung des Eisenoxyds ohne Verlust bis zur Trocknifs verdampfen. Glüht man aber die trockne Masse, so kann sich etwas Eisenchlorid verflüchtigen.

Eben so vollständig wie durch Ammoniak, kann das Eisenoxyd aus seiner Lösung durch Kali- und Natronhydrat gefällt werden, ohne dafs Spuren davon in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst werden. Indessen auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen enthält das Eisenoxyd eine sehr geringe Menge des Alkalis. Hat man daher Eisenoxyd durch Alkalihydrate ausgeschieden, so mufs dasselbe vor dem völligen Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch Ammoniak gefällt werden.

Auch pflegt man, wenn man das Eisenoxyd aus einer Lösung, die grofse Mengen von Kali- oder Natronsalzen enthält, durch Ammoniak gefällt hat, es vor dem völligen Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und von Neuem durch Ammoniak zu fällen. Diese Vorsicht ist auch nicht zu tadeln. Es scheint aber vorzüglich das Eisenoxyd nur dann feuerbeständiges Alkali zu enthalten, wenn es aus einer Lösung ausgeschieden wird, die freies Alkalihydrat enthält.

In einigen Fällen ist man genöthigt, das Eisenoxyd aus seinen Lösungen durch kohlensaure Alkalien zu fällen. Das Eisenoxyd wird durch dieselben nicht vollständig ausgeschieden, und um so weniger, je mehr die Lösungen freie Säuren enthalten; ein Ueberschufs von Bicarbonaten der Alkalien löst noch mehr als die Carbonate auf (Th. I S. 250). Läfst man aber das Ganze länger als 24 Stunden stehen, so hat sich alles Eisenoxyd abgeschieden und kann filtrirt werden. Es ist aber rathsam, wenn man kohlensaures Kali oder Natron, nicht aber wenn man kohlensaures Ammoniak angewandt hat, das gefällte Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

In sehr vielen festen Verbindungen des Eisens kann man den Eisengehalt schnell bestimmen, indem man sie durch Glühen beim Zutritt der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Es kann dies nicht nur geschehen bei den Verbindungen, die neben Eisenoxyd Eisenoxydul enthalten, sondern auch bei den Verbindungen der Oxyde des Eisens mit Wasser, mit Kohlensäure und anderen flüchtigen Säuren, selbst mit Schwefelsäure, so wie bei allen Arten des Schwefeleisens. Es ist dies die einfachste Methode, um schnell den Eisengehalt im Eisenvitriol zu bestimmen. Die verschiedenen Arten des natürlichen Schwefeleisens

Digitized by Google

müssen in fein gepulvertem Zustande erst, damit sie nicht schmelzen, gelinde erhitzt und dann später einer starken Rothglühhitze ausgesetzt werden. Es ist nicht nöthig, hierbei koklensaures Ammoniak anzuwenden.

Nach starkem Glühen ist das Eisenoxyd in den meisten Säuren sehr schwer löslich. Will man es wieder lösen, so mufs man es so wie geglühte Thonerde behandeln, wenn dieselbe in Säuren gelöst werden soll (S. 52).

Bestimmung des Eisens als Schwefeleisen. — In den Oxyden des Eisens, in ihren Verbindungen untereinander, so wie mit flüchtigen Säuren kann die Menge des Eisens mit Genauigkeit bestimmt werden, wenn man sie mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Man erhält dann das Schwefeleisen Fe S, aus dessen Gewicht man den Eisengehalt genau bestimmen kann.

Man verfährt hierbei genau so, wie bei der Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan (S. 76) und bedient sich auch desselben Apparats. Es ist hierbei zu bemerken, dafs das Schwefeleisen fast noch stärker als das Schwefelmangan geglüht werden mufs, weil es mit Hartnäckigkeit etwas überschüssigen Schwefel zurückhält. Man bedient sich deshalb am besten beim Erhitzen eines kleinen Gebläses.

Auch alle Verbindungen der Oxyde des Eisens mit Schwefelsäure werden auf diese Weise leicht und sicher in Schwefeleisen verwandelt, wie auch selbst Eisenchlorür oder Eisenchlorid, nur mufs man zuerst schwach, dann nach und nach stärker erhitzen, und zuletzt erst stark glühen *).

Fällung des Eisens durch Schwefelammonium. — In vielen Fällen pflegt man das Eisen aus seinen Lösungen als Schwefeleisen zu fällen. Es ist hierbei gleichgültig, welches Oxyd des Eisens in der Lösung enthalten ist, da das gefällte Schwefeleisen nicht als solches gewogen werden kann, schon deshalb nicht, weil es sich an der Luft sehr leicht oxydirt (Th. I S. 248 und S. 253). Die Lösung wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschufs hinzugefügt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd oder Oxydul entsteht, was indessen nicht nachtheilig ist. Man fügt nun so lange Schwefelammonium hinzu, bis alles Eisen in Schwefeleisen sich verwandelt, das als ein schwarzer voluminöser Niederschlag sich langsam senkt. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gelblich von dem überschüssig hinzugesetzten Schwefelammonium ist, so wird das Schwefeleisen hintereinander ohne Unterbrechung filtrirt und ausgewaschen.

*) Durch Erhitzen von Eisenchlorür mit Schwefel ohne Hülfe des Wasserstoffgases bildet sich eine krystallinische Verbindung von Chlor- und Schwefeleisen.

Digitized by Google

Das Auswaschen geschieht mit Wasser, zu dem eine geringe Menge von Schwefelammonium hinzugefügt ist. Man kann zum Auswaschen auch heifses Wasser anwenden, wenn man zu demselben etwas Schwefelammonium hinzufügt. Wäscht man auch nur einmal mit reinem Wasser aus, oder hat man nur einmal das Filtriren auf längere Zeit unterbrochen, so kann die Flüssigkeit trübe durch das Filtrum gehen. Oft bleibt, wenn das Schwefeleisen sich gesenkt hat, die überstehende Flüssigkeit grünlich gefärbt, und oft senkt sich das Schwefeleisen gar nicht. Die grünliche Färbung der Flüssigkeit rührt von suspendirtem Schwefeleisen her, das sich langsam senkt, wenn das Ganze gegen den Zutritt der Luft geschützt an einem etwas warmen Orte steht. Das Schwefeleisen sondert sich gut ab, wenn in der Lösung alkalische Salze enthalten sind; bleibt es lange suspendirt, so befördert man das Absetzen desselben daher durch das Hinzufügen einer Salzlösung, wozu man am besten eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak wählt. Nie mufs man aber das Schwefeleisen auf das Filtrum bringen, wenn es sich nicht gut abgesetzt hat; es läuft dann eine trübe, schwarze oder grüne Flüssigkeit durch das Filtrum.

Am längsten bleibt das Schwefeleisen in der Flüssigkeit suspendirt, damit scheinbar eine schwarze, oder bei sehr geringen Mengen eine grüne Lösung bildend, wenn die Lösung Phosphorsäure, Weinsteinsäure, oder andere organische Substanzen enthält. Auch wenn Eisenoxyd vermittelst Phosphorsäure oder organischer Säuren in Kali- oder Natronhydrat, oder auch in kohlensaurem Kali und Natron aufgelöst ist, setzt sich das Schwefeleisen schwierig ab. Man thut dann gut, die Lösung mit einer Säure zu übersättigen und dann das Eisen durch Ammoniak und Schwefelammonium zu fällen.

Die Menge des Eisens in dem erhaltenen Schwefeleisen kann man nach dem Trocknen und nach dem Verbrennen des Filtrums auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder glüht man es hinreichend lange beim Zutritt der Luft, und verwandelt es dadurch vollständig in Eisenoxyd; oder man glüht es nach Zusetzen von etwas Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre auf die oben S. 76 angeführte Art und verwandelt es in das Schwefeleisen FeS *).

Fällung des Eisenoxyds durch Kochen mit essigsaurem Natron. — Das Eisenoxyd kann aus manchen seiner Lösungen durch Kochen gefällt werden; dies geschieht aber nur dann vollständig, wenn man zur Lösung ein essigsaures Alkali hinzugefügt hat, wozu man gewöhnlich essigsaures Natron wählt, das man leicht und wohlfeil rein erhalten kann. Um das Eisen auf diese

*) Früher löste man das durch Schwefelammonium erhaltene Schwefeleisen in Chlorwasserstoffsäure auf, oxydirte die Lösung mit Salpetersäure und fällte das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Digitized by Google

Weise zu fällen, mufs dasselbe als Eisenoxyd in der Lösung enthalten sein. Ist dieselbe sauer, so wird sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt; man kann so viel davon hinzusetzen, dafs sie eine rothe Farbe erhält, aber keinen bleibenden Niederschlag absetzt. Man fügt dann die Lösung des essigsauren Natrons hinzu, wodurch die Flüssigkeit noch dunkelrother wird, und kocht. Das Eisenoxyd wird bald gefällt, es wird noch heifs filtrirt und hintereinander ohne Unterbrechung ausgewaschen, am besten mit heifsem Wasser. Man kann in diesem Falle reines Wasser zum Auswaschen anwenden. Ist es vollständig ausgewaschen, so enthält es kein Natron; nach dem Glühen kann es gewogen werden.

Läfst man, nachdem das Eisenoxyd durch Kochen gefällt ist, das Ganze ohne zu filtriren lange stehen, etwa 24 Stunden, so löst sich etwas Eisenoxyd wieder auf. Diese Mengen sind immer auch nach längerem Stehen sehr gering; durch baldiges Filtriren und Auswaschen kann man aber die Auflösung selbst der geringsten Spuren von Eisenoxyd ganz vermeiden.

Mufs man die Anwesenheit von Salzen mit feuerbeständigen Basen vermeiden, so kann man auch das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak vollständig fällen, nur mufs dann mehr Vorsicht gebraucht werden. Man sättigt die Auflösung mit Ammoniak, so dafs sie bluthroth ist, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, fügt dann essigsaures Ammoniak hinzu und kocht. Nach der Ausscheidung des Eisenoxyds mufs man sogleich filtriren, aber nicht mit reinem, sondern hintereinander mit Wasser auswaschen, das etwas salpetersaures oder essigsaures Ammoniak aufgelöst enthält. Es ist leicht möglich auf diese Weise alles Eisenoxyd zu fällen. Immer aber mufs man das essigsaure Natron dem essigsauren Ammoniak vorziehen, wenn man nicht die Gegenwart von Natronsalzen vermeiden mufs.

Bestimmung des Eisens durch Kupfer. — Die Menge des Eisens in einer Verbindung kann man auf eine indirecte Weise durch Kupfer auf gleiche Weise bestimmen, wie den Sauerstoffgehalt im Braunstein. In einer chlorwasserstoffsauren Lösung wird das Eisenoxyd durch Kupfer zu Eisenchlorür reducirt, während das Kupfer sich dabei in Chlorür verwandelt, das sich entweder als weifses Pulver abscheidet, oder in der Chlorwasserstoffsäure oder in hinzugesetztem Chlornatrium aufgelöst bleibt. Zwei Atome des aufgelösten Kupfers entsprechen daher einem Atom Eisenchlorid oder zwei Atomen Eisen.

Man löst zu dem Ende die zu prüfende Substanz z. B. ein Eisenmineral in fein zerriebenem Zustand in einem ziemlich starken Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure auf; bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand von fremdartigen Materien, so braucht derselbe nicht durch Fil-

Digitized by Google

tration abgeschieden zu werden. Ist ein Theil des Eisens oder die ganze Menge desselben in der Lösung als Chlorür enthalten, so mufs dasselbe vollständig in Chlorid verwandelt werden. Dies darf indessen nicht vermittelst Salpetersäure geschehen, sondern entweder durch Erwärmen mit Chlorwasser oder mit chlorsaurem Kali. Man erhitzt dann so lange bis das überschüssige Chlorgas vollständig verjagt ist, setzt so viel Wasser hinzu, dafs die Hälfte des Kolbens, in welchem die Auflösung geschehen ist, von der Flüssigkeit angefüllt ist, und erhitzt bis zum Kochen. Dann bringt man eine gewogene Menge von reinem Kupferblech in den Kolben, verschliefst ihn mit einem Korke, durch welchen eine Glasröhre von kleinem Durchmesser geht, und verfährt so, wie es oben S. 84 bei der Prüfung des Braunsteins durch Kupfer erörtert ist (Fuchs).

Ein sehr grofser Vortheil dieser Methode ist der, dafs die Gegenwart einer grofsen Anzahl von anderen Stoffen in der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz ohne Nachtheil für das Resultat des Versuchs ist. Die Verbindung kann Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Kalkerde, so wie andere Erden u. s. w. enthalten. Nur Arseniksäure ist nachtheilig, weil sich in diesem Falle das Kupfer mit schwärzlich grauen Schuppen von Arsenikkupfer bedeckt. Auch alle Oxyde des Mangans sind ohne Nachtheil für das Resultat, nur müssen dieselben vor dem Eintragen des Kupfers durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure vollständig in Manganchlorür verwandelt sein.

Löst sich die eisenhaltige Substanz, wie z. B. manche Silicate, nicht ganz in Chlorwasserstoffsäure auf, so schmelzt man sie in feinzerriebenem Zustand mit kohlensaurem Alkali, und löst die geschmolzene oder nur blofs zusammengesinterte Masse in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf.

Bestimmung des Eisens auf maafsanalytischem Wege. — Die Methode, das Eisen in Verbindungen durch Kupfer zu bestimmen, wurde früher sehr viel und mit gutem Erfolge namentlich bei technischen Untersuchungen angewandt. Sie ist aber besonders durch die maafsanalytische Methode vermittelst des übermangansauren Kalis, welche wir Marguerite verdanken, verdrängt worden.

Diese Methode, eine sehr schätzbare Bereicherung für die analytische Chemie, besteht darin, dafs man zuerst in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz das Eisenoxyd vollständig in Eisenoxydul verwandelt. Dies geschah sonst durch schweflichte Säure oder durch Schwefelwasserstoffwasser, später aber durch metallisches Zink. In den ersteren Fällen mufs die Auflösung so lange gekocht werden, bis alle schweflichte Säure oder aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist*); im letzten Fall mufs hinreichend Schwefel-

*) Der aus dem Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel braucht nicht abfiltrirt zu werden.

Digitized by Google

säure oder Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein, um die vollständige Desoxydation zu bewirken *). Alsdann fügt man zu der sehr verdünnten Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure allmählig von der Lösung des übermangansauren Kalis hinzu. Die rothe Farbe derselben verschwindet sogleich, wenn noch Eisenoxydul vorhanden ist. Wenn aber die Farbe des letzten Tropfens der hinzugefügten Lösung nicht zerstört wird, und die Flüssigkeit dadurch einen Stich ins Rosenrothe bekommt, so ist die Operation beendet. Die Lösung des übermangansauren Kalis ist von einem bestimmten Gehalte, den man durch gewogene Mengen von reinem metallischen Eisen, von reinem schwefelsauren Eisenoxydul, oder schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak bestimmt. Die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure wirkt hierbei nicht störend, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist.

Trennung des Eisens vom Mangan. — Wenn man eine Verbindung, welche beide Metalle enthält, in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so ist nach dem Erhitzen, wenn dabei Chlorentwicklung stattfand, das Mangan immer als Oxydul, das Eisen aber als Oxyd vorhanden, und nur wenn dies der Fall ist, können beide von einander geschieden werden. Ist aber bei der Lösung keine Chlorentwicklung bemerkt worden, so kann neben Manganoxydul noch Eisenoxydul vorhanden sein, welches durch Salpetersäure, durch Chlorwasser oder durch chlorsaures Kali in Oxyd umgewandelt werden mufs.

Sind kleine Mengen von Manganoxydul von gröfseren Mengen von Eisenoxyd zu scheiden, so geschieht diese Trennung am zweckmäfsigsten durch Ammoniak, wie bei der Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde (S. 86). Man erhält dann das Eisenoxyd ganz manganfrei, wenn genau so verfahren wird, wie früher angegeben ist.

Ist hingegen die Menge des Manganoxyduls gegen die des Eisenoxyds bedeutend, so fällt mit dem letztern etwas Manganoxydul, was man gleich daran erkennen kann, dafs das Eisenoxyd auf dem Filtrum durch kleine Mengen von ausgeschiedenem Manganoxyd nach und nach eine etwas dunklere Farbe erhält, als es in reinem Zustand besitzt. Man mufs alsdann das Eisenoxyd, ohne es auszuwaschen, von Neuem

*) Die Reduction durch Zink geschieht am besten, wenn man die Eisenlösung mäfsig verdünnt anwendet und eine nicht zu geringe Menge verdünnter Schwefelsäure hinzufügt. Eine höhere Temperatur bei der Reduction ist nicht nöthig; im Gegentheil es oxydirt sich eine erwärmte Eisenoxydullösung, auch wenn das Zink nicht herausgenommen ist und die Wasserstoffgas-Entwicklung noch nicht aufgehört hat, leichter. Es ist zweckmäfsig, die kleine Stange von Zink mit einem Platindraht umwunden in die Eisenoxydlösung zu hängen. Man kann dann nicht nur das Zink leichter herausnehmen, sondern das Platin schützt die Eisenoxydullösung gegen die Oxydation.

Digitized by Google

in Chlorwasserstoffsäure lösen. Bei gelindem Erwärmen zeigt sich dann bei den kleinsten Mengen von Mangan ein schwacher aber deutlicher Chlorgeruch, und man kann von der Abwesenheit des Mangans im (ausgewaschenen) Eisenoxyd überzeugt sein, wenn sich dieser Chlorgeruch nicht zeigt. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird bei einem Mangangehalt noch einmal wie früher mit Ammoniak behandelt, wodurch man manganfreies Eisenoxyd erhält. In den abfiltrirten Flüssigkeiten wird das Mangan durch längeres Kochen mit kohlensaurem Natron oder durch Schwefelammonium gefällt.

Zweckmäfsiger bewirkt man die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. selbst wenn nicht unbedeutende Mengen von letzterem vorhanden sind, dadurch, dafs man die Lösung auf die S. 97 angeführte Weise mit kohlensaurem Natron neutralisirt und nach Hinzufügung von essigsaurem Natron kocht. In der filtrirten Flüssigkeit ist alles Manganoxydul enthalten. Man kann auch, wenn man die Gegenwart von Natronsalzen vermeiden will, essigsaures Ammoniak anwenden.

Statt der essigsauren Alkalien kann man zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul auch die bernsteinsauren Alkalien anwenden, durch welche das Eisenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt wird, wenn die Flüssigkeit vorher mit Ammoniak so lange versetzt ist, bis sie eine blutrothe Farbe angenommen hat, was indessen besonders nur bei der chlorwasserstoffsauren Lösung der Fall ist.

Die Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht oft durch kohlensaure Baryterde. Man verfährt dabei so, wie bei der Trennung der Thonerde von der Magnesia (S. 56). Es ist jedoch diese Methode der Trennung besser bei qualitativen als bei quantitativen Trennungen anzuwenden; sie wird indessen bisweilen bei der Untersuchung sehr zusammengesetzter Körper angewandt.

Nach Deville kann die Trennung der Oxyde des Eisens von denen des Mangans auf die Weise geschehen, dafs man die schwefelsauren Oxydulsalze mit einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt und dann schwach glüht, wodurch ein Gemenge von Eisenoxyd und von schwefelsaurem Manganoxydul gebildet wird, das man nach dem Wägen mit Wasser behandelt, durch welches das schwefelsaure Manganoxydul aufgelöst wird, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. — Es ist indessen schon S. 76 bemerkt, dafs das schwefelsaure Manganoxydul auf die beschriebene Weise nicht richtig bestimmt werden kann, und mehrere Versuche haben auch ergeben, dafs es nicht möglich ist, das Eisenoxyd frei von Mangan zu erhalten.

Trennung des Eisens von den Oxyden des Cers, des Lanthans und des Didyms. — Von diesen Oxyden trennt man das Eisenoxyd vermittelst schwefelsauren Kalis, durch welches man jene

Digitized by Google

Oxyde auf die S. 68 angeführte Weise fällt. Man mufs die Lösungen nicht zu concentrirt anwenden, auch müssen sie eine geringe Menge einer freien Säure, namentlich Chlorwasserstoffsäure, enthalten, weil die gefällten Doppelsalze mit schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt werden können.

Die Trennung kann auch eben so gut durch Oxalsäure bewirkt werden. Man mufs in diesem Falle darauf sehen, dafs das Eisen nur als Oxyd vorhanden ist, und man mufs das Ganze nicht erhitzen und lange stehen lassen, weil sonst sich etwas schwerlösliches oxalsaures Eisenoxydul bilden, und die gefällten Oxyde verunreinigen könnte.

Trennung des Eisens von der Yttererde. — Früher trennte man das Eisenoxyd von der Yttererde nur durch bernsteinsaures Ammoniak, wie vom Manganoxydul (S. 101), eine Trennung, die der durch Kochen mit essigsaurem Natron nachsteht.

Die Trennung kann auch ohne Schwierigkeiten durch Oxalsäure bewirkt werden. Man mufs dabei nur Erhitzung und längeres Stehen vermeiden, damit sich nicht oxalsaures Eisenoxydul bilden kann. Die Trennung durch kohlensaure Baryterde ist zu verwerfen.

Trennung des Eisens von der Beryllerde. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Es geht nicht, das Eisenoxyd durch Kali- oder Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zu trennen. Besser gelingt die Scheidung durch kohlensaures Ammoniak. Je mehr die Lösung der Oxyde freie Säure enthält, um so mehr wird bei Uebersättigung derselben mit kohlensaurem Ammoniak neben der Beryllerde auch Eisenoxyd gelöst und die Flüssigkeit stark blutroth gefärbt. Man setzt einen Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak hinzu, um vollständig die Beryllerde zu lösen, und läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, in welcher Zeit das gelöste Eisenoxyd sich völlig als gelblicher Niederschlag absetzt. Man filtrirt, und kann zur filtrirten Flüssigkeit einen Tropfen Schwefelammonium hinzufügen, um etwa noch aufgelöstes Eisenoxyd als Schwefeleisen zu fällen.

Sehr zweckmäfsig kann das Eisen in einer Lösung, die zugleich Beryllerde enthält, auf maafsanalytischem Wege bestimmt werden, und zwar auf gleiche Weise, wie in einer Lösung die Thonerde enthält. Es ist dies weiter unten S. 106 beschrieben.

Nach Rivot kann die Bestimmung beider Basen auf folgende Weise ausgeführt werden: nachdem man den durch Ammoniak erhaltenen ausgewaschenen Niederschlag geglüht und gewogen hat, wird derselbe fein gepulvert, und eine gewogene Menge des Pulvers auf einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre in einem Windofen bei starker Rothglühhitze erhitzt, während gut getrocknetes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Nach dem vollständigen Erkalten im Wasserstoff-

Digitized by Google

strome wird das Porcellanschiffchen gewogen; der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Sauerstoffs an, den das Eisenoxyd durch seine Reduction zu metallischem Eisen verloren hat. Man kann aus demselben die Menge des Eisenoxyds berechnen, da die Beryllerde durch Glühen im Wasserstoffstrome keine Veränderung erleidet. Es ist hierbei nicht zu empfehlen, die Menge des durch die Reduction des Eisenoxyds erzeugten Wassers durch die Gewichtsvermehrung einer Chlorcalciumröhre zu bestimmen, die man an dem Theile der Röhre anbringt, aus welchem das Gas ausströmt; denn diese Bestimmung würde jedenfalls kein sehr genaues Resultat geben. Man kann darauf das Gemenge von Eisen und Beryllerde nach dem Wägen mit einer sehr schwachen Salpetersäure (die Säure vom spec. Gewicht 1,2 mufs mit wenigstens 30 Theilen Wasser verdünnt werden) bei gewöhnlicher Temperatur digeriren. Besser ist es, eine weit verdünntere Säure anzuwenden, und dann von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure hinzuzufügen, um eine sehr langsame Gasentwicklung lange zu erhalten. Man löst auf diese Weise das Eisen vollkommen auf, ohne die Beryllerde anzugreifen, die durch Filtration getrennt werden kann.

Wenn man in dem Gemenge von Beryllerde und Eisenoxyd letzteres durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt hat, so könnte alsdann wohl die Trennung des Eisens vermittelst Chlorwasserstoffgas auf eine ähnliche Weise ausgeführt werden, wie das weiter unten S. 106 bei der Trennung des Eisens von der Thonerde gezeigt ist.

Die Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium zu bewirken, auf dieselbe Weise, wie man Thonerde vom Mangan (S. 85) und vom Eisen (S. 105) trennt, ist nicht zweckmäfsig.

Eine Scheidung der Beryllerde vom Eisenoxyd durch kohlensaure Baryterde giebt ungenaue Resultate.

Trennung des Eisens von der Thonerde. — Die seit langer Zeit übliche Methode, Eisenoxyd von Thonerde zu trennen, ist die durch Kali- oder Natronhydrat. Die Trennung kann aber eine nur unvollkommene sein, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, die chlorwasserstoffsaure Lösung beider Basen (die bei einem grofsen Ueberschufs von freier Säure gewöhnlich mit kohlensaurem Kali oder Natron neutralisirt wird) mit der Lösung des Alkalihydrats gelinde erwärmt oder kocht. Auch bei einem grofsen Ueberschufs des angewandten Alkalis kann eine oft nicht unbedeutende Menge von Thonerde bei dem Eisenoxyd zurückbleiben. Man mufs dann das ungelöste Eisenoxyd noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und noch einmal mit Alkalihydrat behandeln, um den Rest der Thonerde aus dem Eisenoxyd auszuziehen, wenn die Menge des Eisenoxyds nicht

Digitized by Google

so unbedeutend ist, dafs ein Thonerdegehalt von ein oder zwei Procent nicht zu berücksichtigen ist.

Die vollständige Trennung beider Basen gelingt nur auf die Weise, dafs man die chlorwasserstoffsaure Lösung derselben (ist sie stark sauer, so wird der gröfste Theil der freien Säure vorher durch kohlensaures Kali oder Natron abgestumpft) nach und nach in eine nicht zu verdünnte kochende Lösung von Kalihydrat (das dem Natronhydrat vorzuziehen ist) unter gutem Umrühren tröpfelt*).

In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das freie Alkali durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Thonerde auf die S. 50 beschriebene Weise gefällt. Es ist unzweckmäfsig, die Thonerde durch eine Lösung von Chlorammonium zu fällen, weil dann, nachdem das überschüssige Alkali vollständig durch Chlorammonium zerstört ist, die grofse Menge des freien Ammoniaks verjagt werden mufs.

Da das erhaltene Eisenoxyd auch nach dem guten Auswaschen mit heifsem Wasser eine sehr kleine Menge von Alkali enthält, so mufs es noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt werden.

Ob ein Ueberschufs von Alkalihydrat angewandt ist, ersieht man daraus, dafs, wenn man zu der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt, eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde entsteht, die beim Umrühren wieder verschwindet. Wenn indessen eine zu geringe Menge von Thonerde mit dem Eisenoxyd verbunden war, so kann diese Probe kein sicheres Resultat geben.

Aus einem geglühten Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd kann durch Alkalihydratlösung die Thonerde nicht ausgezogen werden. Man mufs dasselbe entweder in Schwefelsäure, wie die geglühte Thonerde, (S. 52) lösen, oder es in einem Silbertiegel mit Alkalihydrat schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch das Aluminat von Kali vollständig aufgelöst wird, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Dasselbe ist, auf diese Weise erhalten, immer frei von Thonerde, enthält aber geringe Mengen von Alkali und mufs nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak gefällt werden; die Thonerde erhält man aus der alkalischen Lösung auf die oben angeführte Weise. Diese Methode hat zwar den Vortheil, dafs man schon durch ein einmaliges Schmelzen mit Alkalihydrat die Thonerde vollkommen vom Eisenoxyd trennen kann, selbst wenn die Menge des letzteren bedeutend ist; die Anwendung des Sil-

*) Es geschieht dies am besten in einer Platin- oder Silberschale, nicht in einer Porcellanschale, die durch Alkalihydratlösung, besonders durch kochende, angegriffen wird.

Digitized by Google

bertiegels ist aber immer unangenehm. Das Eisenoxyd wird von kleinen Mengen von Silberoxyd verunreinigt, welche indessen bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleiben.

Man hat die Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd durch Kali auf die Weise modificirt, dafs man in der chlorwasserstoffsauren Lösung beider Basen das Eisenoxyd durch eine Lösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali zu Oxydul reducirt, das Ganze erhitzt, und dann durch eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat das Eisenoxydul, das immer kleine Mengen von Oxyd enthält, als einen dunkelgrünen fast schwarzen Niederschlag fällt. Man erhält indessen auf die Weise keine genaueren Resultate, und mufs befürchten, dafs beim Zusetzen von vieler schweflichter Säure sich schwerlösliche schweflichtsaure Thonerde abscheidet (Th. I S. 209).

Es glückt nicht, die Thonerde vom Eisenoxyd auf die Weise zu trennen, dafs man nach Reduction des Eisenoxyds durch schweflichte Säure die Thonerde durch Ammoniak fällt, auf welche Weise man die Magnesia, und selbst das Manganoxydul von der Thonerde trennen kann (S. 54 und S. 86). Es ist schon schwierig, den Zutritt der Luft so völlig zu vermeiden, dafs nicht eine theilweise Oxydation des gelösten Oxyduls stattfindet; aber auch wenn dies geschieht, fällt mit der Thonerde eine sehr kleine Menge von Eisenoxydul, welches derselben einen kleinen Stich ins Graue mittheilt, und welches auch durch längeres Kochen mit Chlorammonium nicht von der Thonerde zu trennen ist.

Man hat die Thonerde vom Eisenoxyd vermittelst unterschweflichtsauren Natrons zu trennen gesucht, welches beim Kochen die Thonerde niederschlägt, das Eisenoxyd aber zu Oxydul reducirt und aufgelöst erhält (Chancel). Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die Thonerde vollständig zu fällen, die sich auch nach längerer Zeit wieder auflösen kann.

Man trennt häufig Eisenoxyd von Thonerde auf die Weise, dafs man zu der Lösung beider Weinsteinsäure hinzufügt, und mit Ammoniak übersättigt, wodurch kein Niederschlag entsteht; man fällt dann das Eisen durch Schwefelammonium als Schwefeleisen, welches mit Vorsicht filtrirt und ausgewaschen werden mufs. Diese Methode kann mit Vortheil in gewissen Fällen angewandt werden; aber zu einer allgemeinen Anwendung eignet sie sich schon deshalb nicht, weil die Bestimmung der Thonerde in der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwierigkeiten verbunden ist. Man mufs die Flüssigkeit abdampfen, und den Rückstand so lange beim Zutritt der Luft glühen, bis alle ammoniakalischen Salze verjagt sind, und die Kohle der Weinsteinsäure verbrannt ist. Es ist nicht rathsam, auch wenn

Digitized by Google

der Rückstand von ganz weifser Farbe ist, denselben für reine Thonerde zu halten; waren in der Flüssigkeit feuerbeständige Salze enthalten, so finden sich auch diese im Rückstand. Man löst deshalb die Thonerde auf die Th. I S. 206 beschriebene Weise in Schwefelsäure auf und fällt sie durch Ammoniak. Es ist noch zu bemerken, dafs, wenn die Lösung der Oxyde Chlorwasserstoffsäure enthält, beim Glühen des Rückstands durch das entstandene Chlorammonium viel Thonerde verflüchtigt werden kann (Th. I S. 206).

Die leichteste und schnellste und doch genaue Methode der Bestimmung des Eisenoxyds in seiner Verbindung mit Thonerde ist unstreitig die maafsanalytische. Nachdem man beide Basen gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt hat, wobei man die S. 50 angeführten Vorsichtsmaafsregeln nicht versäumen mufs, löst man nach dem Glühen und Wägen einen Theil der geglühten Verbindung in verdünnter Schwefelsäure auf die Weise auf, wie dies bei der geglühten Thonerde geschieht (S. 52), reducirt in der Lösung das Eisenoxyd durch Zink, und bestimmt durch übermangansaures Kali die Menge des Eisens (S. 99). Der Nachtheil dieser Methode besteht nur darin, dafs die nachherige directe Bestimmung der Thonerde mit Schwierigkeiten verknüpft ist, und man daher dieselbe aus dem Verluste berechnet.

Man kann die Thonerde vom Eisenoxyd durch Glühen in einem Wasserstoffstrome trennen, wie die Beryllerde vom Eisenoxyd (S. 102).

Nach Deville kann die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde dadurch mit Genauigkeit bewirkt werden, dafs man das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde zuerst in einem Porcellanschiffchen (wie bei der Trennung nach Rivot) der reducirenden Wirkung eines Wasserstoffstromes aussetzt, darauf bei Rothglühhitze einen Strom von Chlorwasserstoffgas darüber leitet, und, nachdem das Eisen sich als Chloreisen verflüchtigt hat, von Neuem einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, in welchem das Ganze erkaltet. Das Eisen hat sich hierbei vollständig verflüchtigt; die Thonerde bleibt rein zurück; sie wird gewogen und die Menge des Eisenoxyds durch den Verlust bestimmt. Will man indessen dasselbe unmittelbar bestimmen, so mufs man das in dem Porcellanrohre und in dem an demselben angebrachten Ballon sublimirte Chloreisen dadurch aufzulösen suchen, dafs man Chlorwasserstoffsäure zum Kochen bringt, und die Dämpfe derselben durch den etwas geneigten Apparat leitet.

Wenn man Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich durch Kochen mit einem essigsauren Salze fällen will, um beide von anderen Basen zu trennen, so mufs man dabei sehr vorsichtig verfahren, wie S. 53 erwähnt ist; auch den Niederschlag mit einer heifsen Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Ammoniak auswaschen. Man

Digitized by Google

darf indessen diese Methode der Ausscheidung beider Basen nur dann anwenden, wenn andere Methoden unpassend sind.

Trennung des Eisens von der Magnesia. — Die Magnesia wird von dem Eisenoxyd wie von der Thonerde durch Ammoniak und Chlorammonium geschieden (S. 54). Die Trennung vom Eisenoxyd gelingt noch besser als von der Thonerde, weil sich das gefällte Eisenoxyd leichter filtriren läfst. Wenn man Eisenoxyd durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung abscheidet, die Magnesia enthält, so enthält es immer eine kleine Menge von Magnesia, wenn auch grofse Mengen von ammoniakalischen Salzen in der Flüssigkeit aufgelöst sind; nur durch Kochen findet eine vollständige Trennung statt. Die Trennung des Eisenoxyds von der Magnesia auf diese Weise glückt noch besser, als die des Eisenoxyds vom Manganoxydul (S. 100).

Die Trennung beider Basen kann auch sehr gut durch Kochen mit essigsaurem Natron so ausgeführt werden, wie die des Eisenoxyds vom Manganoxydul (S. 100), und auch sie gelingt fast noch besser als diese. — Eben so kann durch bernsteinsaures Ammoniak auf dieselbe Weise wie vom Manganoxydul das Eisen von der Magnesia getrennt werden (S. 101).

Die Trennung des Eisenoxyds von der Magnesia durch kohlensaure Baryterde kann genaue Resultate geben; man verfährt dabei so, wie bei der Trennung der Thonerde von der Magnesia (S. 56).

In gewissen Fällen trennt man die Magnesia vom Eisenoxyd durch Weinsteinsäure und phosphorsaures Natron auf ähnliche Weise wie von der Thonerde (S. 56). In der von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit kann das Eisenoxyd durch Schwefelammonium als Schwefeleisen abgeschieden werden *).

Wenn bei einer Untersuchung kleine Mengen von Eisenoxyd von kleinen Mengen von Magnesia zu scheiden sind, so pflegt man oft zu der durch Ammoniak neutralisirten Lösung etwas Schwefelammonium zu setzen, und aus der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit, ohne das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Trennung des Eisens von der Kalkerde. — Die Kalkerde wird vom Eisenoxyd wie von der Thonerde durch Ammoniak getrennt, wobei man die S. 57 beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln nicht unterlassen mufs.

Die Trennung beider Basen kann auch durch Kochen mit einer

*) Es ist jedoch hierbei zu bemerken, dafs das gefällte Schwefeleisen leicht etwas Phosphorsäure enthalten kann, welche, wenn man es in Eisenoxyd verwandelt, sich mit diesem verbindet.

Digitized by Google

Lösung von essigsaurem Natron bewirkt werden. Es mufs dann aber keine oder nur wenig Schwefelsäure vorhanden sein.

Die Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol gelingt nicht gut. Die Lösung mufs sehr sauer sein, und dann erfordert die Fällung der schwefelsauren Kalkerde sehr grofse Mengen von Alkohol. Nähert man die Lösung durch Ammoniak der Neutralität, so wird durch Zusetzen von Alkohol nach und nach Eisenammoniakalaun gefällt.

Wenn geringe Mengen von Kalkerde mit gröfseren Mengen von Eisenoxyd in einer Lösung enthalten sind, so kann man nach Zusetzen von Weinsteinsäure und Ammoniak die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde und in der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Schwefelammonium als Schwefeleisen niederschlagen *).

Trennung des Eisens von der Strontianerde. — Die Strontianerde scheidet man vom Eisenoxyd wie die Kalkerde durch Ammoniak, wobei man dieselbe Vorsicht anwenden mufs; oder durch Kochen mit essigsaurem Natron, wenn die Lösung keine Schwefelsäure enthält.

Trennung des Eisens von der Baryterde. — Sie geschieht durch verdünnte Schwefelsäure; aus der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit fällt man das Eisenoxyd durch Ammoniak. — Man mufs die schwefelsaure Baryterde anfangs mit Wasser auswaschen, das eine kleine Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält; später erst kann das Wasser auch heifs angewandt werden. Nachdem das Eisenoxyd ausgewaschen ist, wäscht man mit reinem Wasser aus. Bei der Fällung mufs man darauf sehen, dafs in der Lösung nicht alkalische Salze enthalten sind. Oft aber enthält die schwefelsaure Baryterde Spuren von Eisenoxyd; es ist daher vielleicht zweckmäfsiger, die Baryterde vom Eisenoxyd, wie die Kalk- und Strontianerde durch Ammoniak zu trennen, oder auch durch Kochen mit essigsaurem Natron.

Trennung des Eisens von den Alkalien. — Die Scheidung des Eisenoxyds von den Alkalien geschieht durch Ammoniak. Nach der Fällung des Eisenoxyds sind die Alkalien in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten und werden durch Abdampfen derselben und Glühen der trocknen Masse erhalten.

Wenn man in einer salpetersauren Lösung das Eisenoxyd von den Alkalien auf die Weise trennen will, dafs man die Lösung abdampft und den trocknen Rückstand unter Zusetzen von Oxalsäure glüht, wo-

*) Sind in der Lösung zugleich noch kleine Mengen von Magnesia, so können diese nach der Abscheidung der oxalsauren Kalkerde und des Schwefeleisens als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden.

Digitized by Google

durch die Alkalien in kohlensaure verwandelt werden, so kann das Eisenoxyd bei der nachherigen Trennung der kohlensauren Alkalien durch Wasser etwas Alkali enthalten, das auch durch langes Auswaschen mit heifsem Wasser davon nicht zu trennen ist. Man mufs suchen, dasselbe durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak vom Eisenoxyd zu trennen. Es ist deshalb die gewöhnliche Trennung, das Eisenoxyd durch Ammoniak zu fällen, und in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien auf die S. 5 angegebene Weise zu bestimmen, vorzuziehen.

Trennung des Eisens von den Alkalien, der Kalkerde, der Magnesia, dem Manganoxydul und der Thonerde. — Trennungen ähnlicher Art kommen häufig vor, namentlich enthalten mehrere in der Natur vorkommende Silicate einige oder alle diese Basen. Ist die Menge des Manganoxyduls nur unbedeutend, so scheidet man zuerst das Eisenoxyd und die Thonerde durch Ammoniak von den übrigen Basen, und beobachtet dabei die Vorsicht, die oben S. 50 S. 54 und S. 100 angegeben ist. Eisenoxyd und Thonerde trennt man nach den S. 103 angegebenen Methoden. Man fällt darauf die Kalkerde aus der verdünnten Lösung durch oxalsaures Ammoniak (S. 34) und scheidet die Magnesia gemeinschaftlich mit der kleinen Menge von Manganoxydul von den Alkalien durch kohlensaures Ammoniak (S. 47 und S. 91).

Ist die Menge des Mangans aber bedeutender, so verfährt man bei Abwesenheit der Alkalien auf die Weise, dafs man Eisenoxyd und Thonerde gemeinschaftlich durch Kochen mit essigsaurem Natron abscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird durch Erhitzen mit Chlorwasser das Mangan gefällt. Man scheidet darauf die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde und die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ab.

Bei Anwesenheit von Alkalien hingegen mufs man Thonerde, Eisenoxyd und Mangan gemeinschaftlich durch Schwefelammonium fällen, wobei man nicht vermeiden kann, dafs der Niederschlag auch etwas kohlensaure Kalkerde enthält. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, oxydirt das Eisenoxydul zu Oxyd, fällt Thonerde und Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron, und scheidet in der abfiltrirten Flüssigkeit das Mangan von der etwa vorhandenen geringen Menge von Kalkerde durch Erhitzen mit Chlorwasser. In der von dem durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak*)

*) In diesem Falle ist es zweckmäfsig, in der Flüssigkeit das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, was nicht nöthig wäre, wenn in derselben nur Magnesia und Alkalien zu bestimmen wären. — Die oxalsaure Kalkerde aber könnte sonst mit Schwefel verunreinigt werden und nach dem Glühen Schwefelcalcium und schwefelsaure Kalkerde enthalten.

Digitized by Google

und trennt dann die Magnesia von den Alkalien durch kohlensaures Ammoniak.

Man kann die Methoden der Trennung mannichfaltig modificiren, wenn eine oder die andere der Basen in der Verbindung fehlt. Die meiste Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen macht immer die vollkommene Abscheidung des Mangans, das oft seiner ganzen Menge nach nicht auf einmal, sondern gemeinschaftlich in kleiner Menge mit andern Basen, namentlich mit der oxalsauren Kalkerde gefällt werden kann.

Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul. — Die Bestimmung des Eisenoxyduls, wenn es in Verbindung mit Eisenoxyd vorkommt, hat wegen der leichten Oxydirbarkeit des Oxyduls Schwierigkeiten.

Sind in einer festen Verbindung, die beide Oxyde des Eisens enthält, sonst keine anderen Bestandtheile, namentlich Oxyde, enthalten, die durch Wasserstoff reducirbar sind, oder besteht die Verbindung nur aus Eisenoxyd, so erfährt man das Verhältnifs beider Oxyde, wenn man zuerst einen Theil der Substanz in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, das Oxydul in der Lösung zu Oxyd oxydirt und durch Ammoniak das gesammte Eisenoxyd fällt. Einen zweiten Theil der Substanz glüht man in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, um die Oxyde des Eisens zu reduciren. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Sauerstoffs in denselben; zieht man denselben von dem des Eisenoxyds aus dem ersten Versuche ab, so erhält man die Menge des Sauerstoffs, den das Oxydul aufgenommen hat, um in Oxyd verwandelt zu werden.

Die Reduction kann zweckmäfsig in einem Apparate ausgeführt werden, wie er S. 77 abgebildet ist. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die Reduction des Eisenoxyds eine etwas höhere Temperatur erfordert, als die der meisten anderen leicht reducirbaren Oxyde; auch ist es nothwendig, bei der Reduction eine möglichst hohe Temperatur anzuwenden, um das reducirte Eisen in einem dichteren etwas zusammengesinterten Zustand zu erhalten, damit es nach dem völligen Erkalten gewogen werden kann, und sich nicht pyrophorisch an der Luft entzündet (Th. I S. 243).

Statt in dem erwähnten Apparate kann die Reduction der Oxyde des Eisens in einem Porcellanschiffchen geschehen, das in einer Porcellanröhre, während getrocknetes Wasserstoffgas darüber geleitet wird, in einem Windofen einer starken Rothglühhitze so lange ausgesetzt wird, bis sich keine Spur von Wasserdampf mehr in einer Glasröhre verdichtet, die an dem Ende des Porcellanrohrs angebracht wird, aus welcher das Gas ausströmt.

Man kann auch die Reduction in einer Kugelröhre bewirken, an

Digitized by Google

welche man eine gewogene Chlorcalcium-Röhre anbringen kann, um zur Controle das erzeugte Wasser zu wägen, dessen Sauerstoffgehalt dem Gewichtsverlust der reducirten Oxyde gleich sein mufs. Es ist dies indessen nicht anzurathen, da man gewöhnlich nicht übereinstimmende Resultate, und ein wenig Wasser zu viel erhält, wenn das angewandte Wasserstoffgas nicht mit der äufsersten Sorgfalt getrocknet ist.

Besteht die Substanz nur aus den Oxyden des Eisens oder ist sie nur mit solchen Stoffen gemengt oder verbunden, die sich durch Glühen beim Zutritt der Luft nicht verändern, so kann man statt durch die Reduction den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, denselben auf die Weise finden, dafs man die Substanz in fein gepulvertem Zustand beim Zutritt der Luft so lange erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht zunimmt. Die Gewichtszunahme giebt die Menge des Sauerstoffs, den das Oxydul aufgenommen hat, um sich in Oxyd zu verwandeln.

Die leichteste Methode und dabei eine der zuverlässigsten ist die maafsanalytische, von Marguerite zuerst vorgeschlagen. Man löst eine bestimmte Menge der Verbindung beim Ausschlufs der Luft in Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt in der Lösung die Menge des darin befindlichen Eisenoxyduls durch übermangansaures Kali. Darauf reducirt man in der chlorwasserstoffsauren Lösung einer zweiten Menge der Verbindung das darin enthaltene Eisenoxyd durch metallisches Zink und bestimmt die ganze Menge des Oxyduls (also die ganze Menge des in der Verbindung enthaltenen Eisens) ebenfalls durch übermangansaures Kali.

Aufser diesen beiden Methoden, der durch Reduction (oder durch Oxydation), so wie auf maafsanalytischem Wege die Menge des Oxyduls und des Oxyds in einer Eisenverbindung zu bestimmen, hat man noch viele andere, von denen manche bei technischen Untersuchungen, andere zu Controlversuchen bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden können.

Eine Methode gründet sich darauf, dafs das Eisenchlorür dem Kupfer nicht Chlor abtreten kann, wohl aber das Eisenchlorid. Man löst daher die zu untersuchende Substanz beim Ausschlufs der Luft in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die Lösung auf die Weise mit metallischem Kupfer, wie es oben S. 98 gezeigt ist, wodurch man die Menge des vorhandenen Eisens erfährt. Man oxydirt darauf die chlorwasserstoffsaure Lösung einer zweiten Menge der Substanz vermittelst Chlorgas oder chlorsauren Kalis (nicht vermittelst Salpetersäure), und behandelt, nachdem man sehr sorgfältig alles Chlor durch längeres Erhitzen entfernt hat, diese Lösung auf dieselbe Weise mit metallischem Kupfer, wodurch man die ganze Menge des Eisens erfährt.

Digitized by Google

Diese Methode ist besonders in solchen Fällen anzuwenden, wenn in der zu untersuchenden Substanz aufser den Oxyden des Eisens noch andere und namentlich die S. 99 angeführten Substanzen enthalten sind.

Statt des Kupfers kann man sich des fein zertheilten Silbers *) bedienen. Man löst die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, bringt dann eine gewogene Menge von Silberpulver hinzu, und füllt die Flasche mit gekochtem luftfreien Wasser, worauf man sie sogleich verschliefst. Man digerirt das Ganze bei einer Temperatur von nahe + 100° unter öfterem Umschütteln. Es reducirt dann das Silber wie das Kupfer alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich ist, giefst man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf ein Filtrum, wäscht es aus und trocknet es, worauf man das Gewicht desselben bestimmt. So viel als das Pulver jetzt mehr wiegt, hat es von dem Eisenchlorid an Chlor aufgenommen.

In einer chlorwasserstoffsauren Lösung läfst sich die Menge des Eisenoxyds, wenn dasselbe neben Eisenoxydul darin enthalten ist, durch die Menge des Schwefels bestimmen, der aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, wenn dasselbe das Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt. Zu dem Ende löst man die Substanz, welche beide Oxyde enthält, in einer geräumigen Flasche beim Ausschlufs der Luft in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt dann schnell vollkommen klares Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs hinzu, und verschliefst die Flasche. Aus der milchicht gewordenen Flüssigkeit setzt sich langsam der lange suspendirt bleibende Schwefel ab. Nach dem Klären entfernt man die Flüssigkeit am besten durch einen Heber, wäscht den Schwefel auf einem gewogenen Filtrum aus, trocknet ihn bei einer Temperatur unter 100° und wägt ihn. Hatte die Substanz bei ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure einen unlöslichen Rückstand, z. B. Kieselsäure oder Gangart hinterlassen, so verbrennt man den Schwefel und zieht das Gewicht des Rückstands von dem des Schwefels ab. Zweckmäfsiger ist es aber in diesem Falle, den Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren (auf die Weise, wie es weiter unten beim Schwefel gezeigt ist) und seine Menge als schwefelsaure Baryterde zu bestimmen. — Es ist nothwendig, bei diesem Versuche jede Erhitzung zu vermeiden,

*) Man erhält dasselbe am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser bringt, das schwach sauer gemacht ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Silber reducirt ist. Nach Hinwegnahme des ungelöst gebliebenen Zinks, spült man den Silberkuchen mit Chlorwasserstoffsäure ab, zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus und trocknet es, ohne es aber stark zu erhitzen.

Digitized by Google

weil bei erhöhter Temperatur das Eisenoxyd den Schwefel des Schwefelwasserstoffs zum Theil zu Schwefelsäure oxydiren kann. — Man erhält durch diese Methode genaue Resultate; sie ist jedoch nur in einigen Fällen mit Vortheil anzuwenden, und steht namentlich der maafsanalytischen Methode an Bequemlichkeit und schneller Ausführbarkeit weit nach.

Dagegen ist eine Methode, welche man früher zum Bestimmen des Eisenoxyduls anwandte, nicht zu empfehlen, da sie unter gewissen Umständen sehr ungenaue Resultate geben kann. Es ist die, vermittelst einer Goldchloridlösung durch die Menge des ausgeschiedenen Goldes die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen. Kleine Mengen von Eisenoxydulsalzen vermögen indessen aus Goldchlorid kein Gold abzuscheiden, wenn die Lösung alkalische Chlormetalle oder selbst nur viel freie Chlorwasserstoffsäure enthält.

Man kann auch das Eisenoxyd vom Eisenoxydul durch kohlensaure Baryterde trennen. Man verfährt dabei so, wie bei der Trennung des Eisenoxyds oder der Thonerde vom Manganoxydul und der Magnesia (S. 56), mufs aber vorsichtiger verfahren, als bei der Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von andern starken Basen, weil das Eisenoxydul am schnellsten oxydirt wird. Man löst die Verbindung in einer Flasche, die fest verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt sogleich kohlensaures Natron hinzu, damit die Flasche sich mit Kohlensäuregas füllt, und verschliefst dieselbe, nachdem man einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde hinzugefügt hat, erst lose, damit noch Kohlensäuregas entweichen kann, und dann fest. Nachdem mit der ungelösten Baryterde das Eisenoxyd sich abgesetzt hat, giefst man die Flüssigkeit möglichst beim Ausschlufs der Luft durch ein Filtrum, und wäscht das Ungelöste schnell mit ausgekochtem aber kaltem Wasser aus. In dieser Lösung oxydirt man das Eisenoxydul zu Oxyd, und fällt es durch Erhitzen mit essigsaurem Natron. Man bestimmt das durch die kohlensaure Baryterde gefällte Eisenoxyd auf gleiche Weise.

Die beschriebenen Methoden können keine Anwendung finden, wenn die zu untersuchende, Eisenoxyd und Oxydul enthaltende, Substanz sehr schwer oder unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. Es sind dies aber fast nur Silicate, deren Analyse erst weiter unten (beim Kiesel) erörtert ist.

Anhang.

Prüfung der Eisenerze. — Die Eisenerze, welche zur Ausbringung des Eisens angewandt werden, sind von sehr verschiedener Beschaffenheit, so dafs die Prüfung auf verschiedene Weise ausgeführt werden mufs. Bei der technischen Benutzung will man vorzüglich wis-

Digitized by Google

sen den Gehalt an Eisen, an Mangan, an Phosphorsäure und an Schwefelsäure (oder an Schwefel). Es kann ferner in gewissen Fällen von Interesse sein, die Menge der Kieselsäure, der Kalkerde oder anderer Basen im Erze zu erfahren.

Ist das Erz in fein gepulvertem Zustande in Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen löslich, so bestimmt man in der Lösung die Menge des Eisens auf maafsanalytischem Wege (S. 99). Keine der Beimengungen, welche in den Erzen zu sein pflegen, kann nachtheilig auf die Richtigkeit des Resultats wirken. Will man in der chlorwasserstoffsauren Lösung die Menge des Mangans finden, so scheidet man in der Lösung das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron ab, und bestimmt in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Mangans. Wie in der Lösung Phosphor- und Schwefelsäure zu finden sind, kann erst später erörtert werden.

Ist aber das Eisenerz auch in fein gepulvertem Zustand in Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder schwierig oder theilweise löslich, so ist es zweckmäfsig, es in fein gepulvertem Zustande mit der drei- oder vierfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron im Platintiegel zu schmelzen. Die geschmolzene Masse kann dann entweder, um alle Bestandtheile zu finden, so behandelt werden, wie es weiter unten bei der Zersetzung der Silicate gezeigt ist, oder man erwärmt sie mit etwas Wasser, und löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf. Durch die Behandlung mit kohlensaurem Kali-Natron ist das Eisenerz auflöslich in dieser Säure geworden. Wenn sich bei dieser Lösung Kieselsäure gallertartig abscheiden sollte, so ist diese auf die Richtigkeit der maafsanalytischen Prüfung von keinem Einflufs.

XX. Zink.

Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd. — Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinks oder seiner Verbindungen in seinen Lösungen in Säuren ist kohlensaures Kali oder besser kohlensaures Natron, da dieses leichter rein zu haben ist. Sind in der Lösung des Zinkoxyds keine ammoniakalischen Salze, so setzt man zu derselben einen nur geringen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali, und bringt das Ganze bis zum Kochen; das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgewaschen. Das Kochen bei der Fällung des kohlensauren Zinkoxyds aus seiner schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Lösung durch kohlensaure Alkalien ist zwar nothwendig, weil bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe Menge des Zinkoxyds aufgelöst bleibt; es darf aber nicht lange fortgesetzt werden, da durch langes Kochen das gefällte kohlensaure Zinkoxyd mit dem erzeugten schwefelsauren Alkali oder dem alkalischen Chlormetall sich

Digitized by Google

etwas zersetzt, und wiederum kohlensaures Alkali und zugleich ein unlösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd oder basisches Chlorzink bildet, das durch das kohlensaure Alkali nicht zersetzt wird. Diese basischen Salze verlieren, wenn man beim Glühen nicht eine sehr hohe Temperatur anwendet, die Säure nicht. Auch wenn das Zinkoxyd aus einer salpetersauren Lösung auf diese Weise gefällt wird, enthält es etwas Salpetersäure, die es aber beim Glühen verliert.

Sind in der Lösung ammoniakalische Salze enthalten, so müssen diese durch Erwärmen mit kohlensaurem Alkali zerstört werden. Man erhitzt die Lösung so lange, bis bei einem neuen Zusatz von kohlensaurem Alkali kein ammoniakalischer Geruch mehr wahrgenommen werden kann; es ist nicht nöthig, das Ganze bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen.

Bei der Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Alkali mufs man die abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man nicht noch andere Bestandtheile abscheiden will, auf Spuren von Zinkoxyd untersuchen. Man versetzt sie mit einigen Tropfen Schwefelammonium, und läfst das Ganze längere Zeit stehen. Wenn man aber so verfahren hat, wie erwähnt ist, so wird man nicht Spuren von Schwefelzink sich absetzen sehen.

Das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd wird nach dem Trocknen mäfsig stark geglüht, wodurch es die Kohlensäure und das Wasser gänzlich verliert. Man mufs darauf sehen, dafs es nicht mit organischen Substanzen gemengt ist, durch welche beim Glühen etwas Zinkoxyd zu Zink reducirt und verflüchtigt wird. Das Filtrum mufs defshalb auch, ehe es für sich eingeäschert wird, sehr sorgfältig vom Niederschlage gereinigt und dann bei möglichst niedriger Temperatur, bei der das Oxyd sich noch nicht reduciren kann, verbrannt werden.

Ist das Zinkoxyd in Verbindung mit Salpetersäure in einer Lösung, so kann, wenn in derselben keine andere, namentlich feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind, die Menge des Zinkoxyds auf die Weise gefunden werden, dafs man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand vorsichtig so lange glüht, bis sich das Gewicht des Zinkoxyds nicht mehr verändert.

Eben so kann aus dem kohlensauren Zinkoxyd und aus seinen Verbindungen mit Zinkoxydhydrat die Menge des Zinkoxyds durch vorsichtiges Glühen bestimmt werden. Ist indessen Zinkoxyd mit organischen Säuren verbunden, so ist nur durch ein äufserst vorsichtiges Erhitzen, und dann dennoch auf nicht ganz sichere Weise, das Zinkoxyd durch Glühen und Zerstören der organischen Säuren zu bestimmen. Wird die Verbindung nicht beim Zutritt der Luft erhitzt, so verflüchtigt sich Zink.

Bestimmung des Zinks als Schwefelzink. — In sehr vie-

Digitized by Google

len Zinkverbindungen kann man das Zink mit grofser Genauigkeit bestimmen, wenn man sie mit Schwefelpulver gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoff einer Rothglühhitze aussetzt, wodurch sich Schwefelzink (Zn S) bildet.

Man verfährt hierbei so, wie bei der Bestimmung von Mangan und von Eisen (S. 76). Die Bildung des Schwefelzinks auf diese Weise geschieht leichter, als die des Schwefelmangans und Schwefeleisens; es behält nicht wie diese eine kleine Menge von Schwefel hartnäckig zurück. Man braucht daher zur Erzeugung des Schwefelzinks kein Gebläse.

Zinkoxyd und die Verbindungen desselben mit Kohlensäure und auch mit Schwefelsäure lassen sich leicht und vollständig auf die beschriebene Weise in Schwefelzink verwandeln. Die Zinkverbindung darf indessen nicht Chlorzink enthalten; dasselbe wird nicht vollständig durch Wasserstoffgas und Schwefel in Schwefelzink verwandelt und verflüchtigt sich.

Bei der Behandlung von Zinkverbindungen mit Schwefel und Wasserstoffgas darf man eine Vorsichtsmaafsregel nicht übersehen. Man mufs sich hüten, das Zinkoxyd und die Zinkoxydverbindungen im Wasserstoffstrome stark zu glühen, ohne sie mit der gehörigen Menge von Schwefelpulver, das heifst mit einem Ueberschufs desselben, gemengt zu haben. Das Schwefelzink ist nämlich in Wasserstoff bei Rothglühhitze feuerbeständig, nicht aber das Zinkoxyd, das bei dieser Hitze allmälig an Gewicht etwas abnimmt, indem kleine Mengen desselben zu Metall reducirt und verflüchtigt werden. Will man schwefelsaures Zinkoxyd in Schwefelzink auf diese Weise verwandeln, so wird es erst beim Zutritt der Luft geglüht und dann mit Schwefelpulver gemengt unter Wasserstoffgas geglüht. — Es ist bemerkenswerth, wie leicht Zinkoxyd auf diese Weise sich in Schwefelzink verwandelt, während die Bildung desselben aus metallischem Zink und Schwefel schwer und erst bei einer sehr starken Hitze zu bewerkstelligen ist.

Fällung des Zinks aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium. — In sehr vielen Fällen wird das Zinkoxyd aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium als Schwefelzink gefällt. Ist die Lösung neutral oder alkalisch, so fügt man unmittelbar Schwefelammonium hinzu, ist sie sauer, so übersättigt man sie zuvor durch Ammoniak, wodurch, wenn ein Ueberschufs hinzugefügt ist, das zuerst gefällte Zinkoxyd aufgelöst wird, und fällt dann durch Schwefelammonium Schwefelzink, das in jedem Ueberschufs von Alkali unauflöslich ist. Das Schwefelzink ist ein voluminöser weifser Niederschlag, der nicht früher filtrirt werden darf, als bis er sich vollständig abgesetzt hat, weil kaum ein anderer Niederschlag und kein anderes Schwe-

Digitized by Google

felmetall so leicht die Poren des Filtrums verstopft, als das Schwefelzink, wenn man es im frisch gefällten Zustand auf das Filtrum bringt. Da sich das Schwefelzink aus Lösungen, die Salze enthalten, besser und schneller absetzt, so müssen diese zu der Flüssigkeit hinzugesetzt werden, wenn sie fehlen. Am zweckmäfsigsten wählt man zu diesem Zwecke salpetersaures Ammoniak. Das Auswaschen geschieht mit Wasser, zu welchem etwas Schwefelammonium und salpetersaures Ammoniak hinzugefügt ist, und darf wie das Filtriren nicht unterbrochen werden. — Nach dem Trocknen glüht man das erhaltene Schwefelzink nach einem Zusatze von etwas Schwefelpulver in einem Wasserstoffstrome in dem S. 77 abgebildeten Apparate. Ist der Niederschlag des durch Schwefelammonium erhaltenen Schwefelzinks nur gering, so kann man es durch Glühen beim Zutritt der Luft vollständig in Zinkoxyd verwandeln. Bei gröfseren Mengen gelingt die vollständige Verwandlung des Schwefelzinks in Zinkoxyd nur auf die Weise, dafs man das getrocknete Schwefelzink erst für sich röstet, dann mit wenigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, wiederum beim Zutritt der Luft glüht, und während des Glühens ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringt. Wenn man diese Operation noch einmal oder so oft wiederholt, bis das Gewicht des Zinkoxyds sich nicht mehr verändert, so ist dasselbe rein und frei von Schwefelsäure. Bei diesen Versuchen darf indessen nur eine mäfsige Rothglühhitze angewandt werden. Erhitzt man vermittelst eines kleinen Gebläses bei starker Rothglühhitze, die der Weifsglühhitze sich nähert, das geröstete Schwefelzink mit kohlensaurem Ammoniak, so wird das Zinkoxyd theilweise zu Metall reducirt, das sich verflüchtigt, und sich zum Theil mit dem Platin verbindet, wenn der Versuch im Platintiegel angestellt wird. Durch oft wiederholtes starkes Glühen mit kohlensaurem Ammoniak kann endlich das Zinkoxyd gänzlich verflüchtigt werden. Zweckmäfsiger ist es also jedenfalls, das auf nassem Wege erhaltene Schwefelzink auf die oben angeführte Art nach dem Zusetzen von etwas Schwefel in Wasserstoff zu glühen.

Bestimmung des Zinks als schwefelsaures Zinkoxyd. — Es ist schwerer, das Zinkoxyd, wenn es mit Schwefelsäure oder mit solchen Säuren verbunden ist, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, als schwefelsaures Zinkoxyd zu bestimmen, als die Magnesia als schwefelsaure Magnesia (S. 40). Man kann indessen durch vorsichtiges Erhitzen es dahin bringen, die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen.

Bestimmung des Zinks auf maafsanalytischem Wege. — Alle Methoden, die man hierzu vorgeschlagen hat, können nicht so genaue Resultate geben, dafs sie bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden können. Wohl aber eignen sie sich für tech-

Digitized by Google

nische Zwecke, und es ist ihrer daher im Anhange Erwähnung gethan.

Trennung des Zinks vom Eisen. — Weder durch Ammoniak noch durch Kali- oder Natronhydrat kann das Zinkoxyd vollständig vom Eisenoxyd getrennt werden. Nur wenn eine sehr geringe Menge von Zinkoxyd mit grofsen Mengen von Eisenoxyd in einer Lösung enthalten ist, kann man sich dieser Trennung bedienen, welche indessen auch in diesem Falle immer eine etwas unsichere ist. Wenn man sich ihrer bedient, so darf man dabei keine erhöhte Temperatur einwirken lassen.

Die besten Methoden der Trennung beider Oxyde sind folgende:

Man sättigt die Lösung beider, wenn sie sauer ist, durch kohlensaures Natron, fügt dann essigsaures Natron hinzu und kocht. Man filtrirt heifs, und beobachtet die Vorsichtsmaafsregeln, die S. 97 angeführt sind. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zink durch kohlensaures Natron oder durch Schwefelammonium.

Will man bei der Trennung feuerbeständige Bestandtheile vermeiden, so kann man die Lösung mit Ammoniak sättigen, und essigsaures Ammoniak anwenden.

Eine zweite Methode der Scheidung ist die, dafs man die Lösung mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, dann essigsaures Natron und freie Essigsäure hinzufügt und durch Schwefelwasserstoff das Zink als Schwefelzink fällt. Das gefällte Schwefelzink wird mit Wasser, zu welchem Schwefelwasserstoffwasser und etwas Essigsäure hinzugefügt ist, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Schwefel und Wasserstoff in dem S. 77 abgezeichneten Apparate geglüht. — Bedient man sich zur Fällung des Schwefelzinks eines gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, so ist oft anfangs der Niederschlag durch eingemengtes Schwefeleisen grau. Läfst man ihn aber bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit hindurch stehen, so wird er vollkommen weifs, und enthält kein Eisen. — In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man am zweckmäfsigsten das Eisen in diesem Falle durch Schwefelammonium nach Zusatz von Ammoniak.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd kann nicht mit Genauigkeit durch kohlensaure Baryterde bewirkt werden. Eben so wenig wird das Zinkoxyd durch Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium geschieden. Es bleiben beim Eisenoxyd nicht unbedeutende Mengen von Zinkoxyd *).

Das Eisenoxyd kann übrigens in seiner Verbindung mit Zinkoxyd sehr gut maafsanalytisch bestimmt werden, indem man in der Lösung der Verbindung in einer Säure das Eisenoxyd durch metallisches

*) Ist übrigens in einer grofsen Menge von Zinkoxyd oder auch von kohlensaurem Zinkoxyd nur wenig Eisenoxyd enthalten, so läfst sich das Zinkoxyd

Digitized by Google

Zink zu Oxydul reducirt und dessen Menge durch übermangansaures Kali bestimmt.

Ist in einer Lösung Zinkoxyd und Eisenoxydul enthalten, so mufs letzteres in Eisenoxyd oxydirt werden. Es ist dies indessen nicht nöthig, wenn man beide Oxyde in einer essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff trennt. Bei Gegenwart von Eisenoxydul wird gewöhnlich das Schwefelzink mehr von rein weifser Farbe gefällt, als wenn statt des Eisenoxyduls Eisenoxyd vorhanden ist.

Aus metallischen Verbindungen von Zink und Eisen kann man unstreitig das Zink durch starke Rothglühhitze in einem Strome von Wasserstoff verflüchtigen, und die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen. Die Verbindung kann auf einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre in Wasserstoff geglüht werden.

Trennung des Zinks vom Mangan. — Es ist nicht möglich, die Trennung auf die Weise zu bewirken, dafs man in der Lösung das Manganoxydul durch Kochen mit essigsaurem Natron und Chlor auf die S. 79 angegebene Weise abscheidet. Das abgeschiedene Manganoxyd enthält nicht unbedeutende Mengen von Zinkoxyd. Die Trennung gelingt aber sehr gut in der essigsauren Lösung beider Oxyde, zu der man freie Essigsäure hinzufügt, durch Schwefelwasserstoff wie die Trennung des Zinks vom Eisen. Diese Scheidung geschieht vollständiger und leichter, wie die von Eisen.

Die Trennung des Zinks von dem Mangan auf die Weise, dafs man beide mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoff stark glüht, und dann durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Schwefelzink vom Schwefelmangan zu trennen sucht, glückt nicht, weil das ungelöste Schwefelzink hartnäckig Mangan zurückhält.

Trennung des Zinks vom Cer, Lanthan und Didym. — Sie geschieht durch schwefelsaures Kali, wie die Trennung des Manganoxyduls von diesen Oxyden. Sie könnte auch wohl durch Zusetzen von essigsaurem Natron zu der neutralen oder durch kohlensaures Alkali neutralisirten Lösung und Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink bewirkt werden. Da das oxalsaure Zinkoxyd schwerlöslich ist, so kann die Trennung nicht füglich durch Oxalsäure bewirkt werden, man müfste denn die Lösung sehr verdünnen.

Trennung des Zinks von der Yttererde und der Beryll-

durch Kochen der feingepulverten Verbindung mit einer Lösung von Chlorammonium auflösen. Das Eisenoxyd bleibt indessen mit etwas Zinkoxyd verbunden zurück. Auf diese Weise kann man aus dem in der Natur vorkommenden Galmei die geringe Menge von eingemengtem Eisenoxyd wenigstens annähernd trennen. Ist in demselben, wie gewöhnlich, auch noch Eisenoxydul enthalten, so bleibt schwarzes Eisenoxyd-Oxydul ungelöst.

Digitized by Google

erde. — Sie könnte auf ähnliche Weise durch Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung bewirkt werden.

Trennung des Zinks von der Thonerde. — Auch sie kann auf dieselbe Weise, wie die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd, so wie von andern Basen, welche aus neutralen oder mit Essigsäure versetzten Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, geschehen, und dies ist wohl die zweckmäfsigste Trennungsart.

Eine andere Methode der Trennung, welche gute Resultate giebt, ist folgende: Man fügt zu der Lösung beider Basen bei gewöhnlicher Temperatur so viel Kalihydrat, dafs der anfangs entstandene Niederschlag vollständig aufgelöst wird, vermeidet aber einen unnützen Ueberschufs des Alkalis, verdünnt das Ganze mit vielem Wasser und kocht. Es wird dadurch das Zinkoxyd vollständig gefällt, das mit heifsem Wasser ausgewaschen wird. Es enthält dann kein Alkali. Es ist nicht nöthig, unmittelbar nach dem Kochen zu filtriren; man kann das Ganze bis zum völligen Erkalten und länger stehen lassen, ohne befürchten zu müssen, dafs sich etwas von dem gefällten Zinkoxyd wieder löse. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde.

Es würde auch angehen, aus einer Lösung beider Basen in Kali- oder Natronhydrat das Zinkoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink zu fällen. Mit demselben fällt nicht Thonerde, wenn hinreichend Alkalihydrat in der Lösung ist.

Die Trennung beider Basen durch Cyankalium geschieht auf die Weise, dafs man die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt, und dann Cyankalium hinzufügt. Man läfst das Ganze einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen; das Zinkoxyd löst sich im Cyankalium auf, die abgeschiedene Thonerde wird ausgewaschen. Da sie etwas Alkali enthalten kann, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt sie durch Ammoniak (S. 50) (Fresenius und Haidlen). Aus der Lösung kann man das Zink durch Schwefelammonium als Schwefelzink fällen, mufs aber das Ganze mehrere Tage gegen den Zutritt der Luft geschützt stehen lassen, denn erst nach dieser Zeit setzt sich das Schwefelzink vollständig ab (Th. I S. 258). — Wenn man aber das Resultat früher erfahren will, mufs man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusetzen von Salpetersäure erhitzen, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, und dann das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron fällen.

Die Thonerde vom Zinkoxyd durch kohlensaure Baryterde zu trennen, giebt kein genaues Resultat, weil mit der Thonerde etwas Zinkoxyd gefällt wird. Noch weniger aber kann die Trennung beider Basen durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium nach vorher erfolgter Neutralisation oder geringer Uebersättigung mit Ammo-

Digitized by Google

niak bewirkt werden; es fällt durch das Kochen neben der Thonerde auch Zinkoxyd.

Es kommt in der Natur eine Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd (und etwas Eisenoxydul) vor, die man Gahnit nennt. Sie ist in Säuren nicht löslich, wird auch nur unvollkommen durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt. Sie wird aber nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali vollkommen in Wasser aufgelöst. Man verfährt bei der Untersuchung dieser Verbindung, wie bei der des Corunds (S. 52).

Trennung des Zinks von der Magnesia. — Sie geschieht auf gleiche Weise, wie die Trennung des Mangans von der Magnesia durch Schwefelammonium.

Die Trennung kann auch nach Zusetzen von essigsaurem Natron und Essigsäure durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden.

Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung beider Basen auf die Weise geschehen, dafs man sie vermittelst kohlensauren Kalis fällt, und eine zur Wiederauflösung des Zinks genügende Menge von Cyankalium hinzufügt, worauf man das Ganze unter Zusatz einer neuen Menge von kohlensaurem Kali bis zur Trocknifs abdampft. Beim Behandeln des Rückstands mit Wasser bleibt die Magnesia ungelöst, das Zink erhält man als Kaliumzinkcyanid in der Lösung, aus welcher es durch Schwefelammonium gefällt werden kann (Th. I S. 258).

Trennung des Zinks von der Kalkerde. — Sie geschieht gewöhnlich auf gleiche Weise, wie die Trennung der Kalkerde von der Magnesia durch oxalsaures Ammoniak (S. 44). Diese Methode verdient indessen weniger empfohlen zu werden, da mit der oxalsauren Kalkerde leicht etwas oxalsaures Zinkoxyd gefällt werden kann.

Am zweckmäfsigsten ist die Trennung durch Schwefelwasserstoff in der mit essigsaurem Natron und Essigsäure versetzten Lösung.

Will man beide Basen durch Schwefelammonium trennen, so ist es auch bei aller Vorsicht schwer, das Schwefelzink frei von kohlensaurer Kalkerde zu erhalten.

Nach Haidlen und Fresenius kann man die Trennung beider Basen durch Cyankalium bewirken. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, alsdann mit Cyankalium im Ueberschufs und erwärmt. Die Kalkerde bleibt als kohlensaure Kalkerde ungelöst; das Zink ist als Kaliumzinkcyanid in der Lösung.

Es gelingt nicht, das Zinkoxyd von der Kalkerde in der Lösung beider durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol zu trennen. Man erhält auffallender Weise zu wenig schwefelsaure Kalkerde, selbst wenn man zur Lösung beider Basen das doppelte Volum von Alkohol (vom spec. Gewicht 0,82) hinzufügt.

Trennung des Zinks von der Strontianerde. — Sie kann

Digitized by Google

wie die von der Kalkerde am zweckmäfsigsten mit Schwefelwasserstoff aus der mit essigsaurem Natron und Essigsäure versetzten Lösung bewirkt werden.

Auch vermittelst des Cyankaliums kann nach Haidlen und Fresenius die Scheidung ausgeführt werden.

Trennung des Zinks von der Baryterde. — Sie geschieht durch Schwefelsäure.

Trennung des Zinks von den Alkalien. — Aus der neutralen oder ammoniakalischen Lösung fällt man das Zinkoxyd durch Schwefelammonium. Man bestimmt die Alkalien in der abfiltrirten Flüssigkeit, indem man dieselbe nach Zusetzen von etwas Schwefelsäure abdampft.

Man kann auch die Trennung durch essigsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff bewirken, was in so fern vortheilhafter ist, als sich das so gefällte Schwefelzink leichter filtriren läfst.

Anhang.

Prüfung der Zinkerze. — Das gewöhnlichste Zinkerz, der Galmei, enthält aufser kohlensaurem Zinkoxyd oft noch Carbonate von Kalkerde, Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul und Bleioxyd und kommt auch mit Brauneisenstein, mit Thon und mit Kieselzinkerz gemengt vor. Man trocknet eine aus einer grofsen Menge fein gepulverten Erzes genommene Probe bei 100°, bestimmt durch Glühen das Wasser und die Kohlensäure, und behandelt sie mit Salpetersäure, wobei das meiste Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird sodann mit Ammoniak mit einem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak übersättigt, um alles Zinkoxyd aufzulösen, und das gelöste Eisenoxyd zu fällen, das mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Besser ist es, die salpetersaure Lösung des Erzes mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, essigsaures Natron hinzufügen, und zu kochen, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Zinkoxyd; sie ist frei von Eisenoxyd (kann aber Manganoxydul enthalten). Aus der erhaltenen Zinklösung fällt man durch Schwefelwasserstoffwasser Schwefelzink, läfst den Niederschlag an einem warmen Orte sich absetzen und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit heifsem Wasser (nicht mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser) aus. Sobald das Waschwasser ganz frei von Schwefelwasserstoff ist (was durch Bräunung nach Hinzufügung von einer sehr kleinen Menge von essigsaurem Bleioxyd zu erkennen ist) bringt man das Filtrum mit dem Niederschlage in ein Glas und fügt eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid, darauf Schwefelsäure und Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu. Es entweicht kein Schwefelwasserstoffgas, sondern das Eisenchlorid und das Schwefelzink zerlegen sich in

Digitized by Google

Eisenchlorür und Chlorzink unter Abscheidung von Schwefel; die Flüssigkeit mufs durch überschüssig hinzugesetztes Eisenchlorid eine gelbliche Farbe haben. Man bestimmt in der Lösung das Eisenchlorür durch übermangansaures Kali (S. 99). Zwei Atome des gefundenen Eisens entsprechen einem Atom Zink (Schwarz).

Eine andere Methode ist die, dafs man das Zinkoxyd aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Schwefelnatriumlösung von einer bestimmten Stärke fällt. Da es indessen nicht gut möglich ist, das Ende der Fällung mit Schärfe wahrzunehmen, weil das Schwefelzink von weifser Farbe ist und sich langsam senkt, so werden zu der ammoniakalischen Zinklösung 4 Tropfen einer Auflösung von Eisenchlorid hinzugefügt, welche Flocken von Eisenoxydhydrat bilden, die sich am Boden ansammeln. Wenn man nun die Schwefelnatriumlösung unter beständigem Umschütteln hinzutröpfelt, so bemerkt man, dafs, so wie anfängt das Schwefelnatrium im Ueberschufs zu sein, das Schwefelzink grau oder schwarz wird, weil die Bildung von schwarzem Schwefeleisen eintritt. Man kann diesen Zeitpunkt nur dann gehörig erkennen, wenn man nun das Ganze von Anfang an erwärmt (Schaffner).

Eine Verbesserung dieser Methode ist die, dafs man den Ueberschufs des Schwefelnatriums durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd erkennt, von welcher man einen Tropfen auf Fliefspapier bringt, und sodann in einer ganz kleinen Entfernung davon einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Schwefelzink. Bei einem Ueberschufs von Schwefelnatrium wird die Bleilösung gebräunt.

Will man einige von den andern Bestandtheilen in dem Zinkerze bestimmen, so behandelt man eine gewogene Menge des getrockneten fein gepulverten Zinkerzes mit Chlorwasserstoffsäure, und bemerkt, ob bei der Lösung eine Chlorentwicklung stattfindet. Durch diese giebt sich ein Mangangehalt zu erkennen*). Enthält das Erz Kieselzinkerz, so bleibt bei der Behandlung Kieselsäure zurück, deren Menge zu bestimmen (Siehe Kiesel) oft von grofser Wichtigkeit ist, wenn aus dem Erze metallisches Zink dargestellt werden soll. Die abgeschiedene Kieselsäure kann Chlorblei enthalten, wenn viel Bleioxyd in der Verbindung enthalten war; man erkennt dasselbe sogleich, wenn man die Kieselsäure mit Schwefelammonium befeuchtet (Th. I S. 119). In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit kann etwa darin enthaltenes Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure und einen kleinen Zusatz von Alkohol gefällt werden; darauf scheidet man nach Neutralisiren

*) Der Chlorgeruch zeigt sich besonders bei der Behandlung des geglühten Zinkerzes mit Chlorwasserstoffsäure; im ungeglühten ist das Mangan gewöhnlich als kohlensaures Manganoxydul, das indessen häufig ein wenig höher oxydirt ist, und deshalb einen wiewohl schwachen Chlorgeruch mit Chlorwasserstoffsäure zeigt.

Digitized by Google

mit kohlensaurem Natron durch Kochen mit essigsaurem Natron das Eisenoxyd ab, macht die filtrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer*), fällt durch Schwefelwasserstoff die aus sauren Lösungen fällbaren Metalle wie Cadmium und Kupfer und bestimmt dann in der filtrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd maafsanalytisch nach einer der beschriebenen Methoden.

XXI. Kobalt.

Bestimmung des Kobalts. — Das Kobaltoxyd wird aus seinen Lösungen gewöhnlich durch Kali- oder Natronhydrat gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und oxydirt sich beim Zutritt der Luft zum Theil zu Sesquioxyd. Man mufs das Oxyd warm fällen, oder nach der Fällung das Ganze etwas erwärmen aber nicht lange kochen, und mit heifsem Wasser auswaschen. Das Kobaltoxyd fällt durch das Alkalihydrat nicht so vollständig, dafs nicht sehr kleine Spuren davon in der abfiltrirten Flüssigkeit sich finden. Wäscht man sehr lange aus, so wird der Verlust noch gröfser. Wenn daher das Waschwasser nur einen höchst unbedeutenden Rückstand beim Abdampfen hinterläfst, so hört man mit dem Auswaschen auf. Beim Glühen des getrockneten Niederschlags beim nicht völligen Ausschlufs der atmosphärischen Luft, oxydirt sich derselbe höher, nimmt aber nach dem stärkeren oder schwächeren Glühen und dem raschen oder minder raschen Erkalten verschiedene Mengen von Sauerstoff auf, so dafs es unmöglich ist, aus dem Gewicht des geglühten Oxyds die Menge des in ihm enthaltenen Metalls zu berechnen. Man mufs daher das erhaltene Oxyd in Wasserstoff zu Metall reduciren. Dies geschieht zweckmäfsig in einem Porcellantiegel mit durchbohrtem Platindekkel in dem S. 77 abgebildeten Apparat. Man mufs während des Reducirens eine starke Hitze anwenden, weil das bei geringerer Hitze reducirte Kobalt auch nach dem völligen Erkalten sich beim Zutritt der Luft pyrophorisch entzünden kann. Es ist dies um so mehr der Fall, wenn das Kobaltoxyd nicht ganz rein war, und unschmelzbare Verunreinigungen enthielt.

Nach dem Wägen wird das Kobalt im Tiegel mit Wasser übergossen, das aus demselben etwas Alkali auszieht. Man giefst nach einiger Zeit das Wasser behutsam ab, und erneuert dasselbe so oft, als es Lackmuspapier noch deutlich bläut, und einen Rückstand beim Abdampfen hinterläfst. Das Metall wird nach dem Trocknen noch einmal in Wasserstoff geglüht. Der Gewichtsverlust, den das

*) Es mufs mehr von der starken Säure hinzugefügt werden, als zur Zersetzung des essigsauren Natrons nöthig ist.

Digitized by Google

Metall nach der ersten Wägung erlitten, beträgt gewöhnlich unter 0,2 Proc.

Man kann das Kobalt als Kobaltoxyd bestimmen, wenn man das Oxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas glüht und darin erkalten läfst. Es zeigt dann keine schwarze, sondern eine braune Farbe (Russel). Man bedient sich zu diesem Versuche des S. 77 abgebildeten Apparats, in welchem die Kohlensäure entwickelt wird, glüht aber über einem kleinen Gebläse. Ein Kobaltoxyd, das Superoxyd enthält und von schwarzer Farbe ist, verliert durch starkes Erhitzen in einem Strome von Kohlensäuregas vollständig den überschüssigen Sauerstoff und wird braun.

Da das Kobalt aus mehreren seiner Verbindungen, wie aus dem Chlorkobalt, dem salpetersauren Kobaltoxyd und andern durch Wasserstoffgas beim Erhitzen zu Metall reducirt werden kann, so kann man diese Eigenschaft zur Bestimmung des Kobalts benutzen, was der Fällung des Oxyds durch Alkalihydrat vorzuziehen ist. Ist daher das Kobaltoxyd in Salpetersäure, in Chlorwasserstoffsäure oder in Königswasser gelöst, und enthält die Lösung keine andere Säure oder festen Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trocknifs, und glüht den Rückstand in dem S. 77 abgebildeten Apparate in einem Wasserstoffstrome. Sind im Rückstand ammoniakalische Salze enthalten, so können diese vorher verjagt werden, wobei schon ein Theil des Kobaltoxyds reducirt wird.

Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron fällen das Kobaltoxyd unvollständiger, als die Hydrate der Alkalien.

Fällung des Kobalts aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium. — Sind in der Lösung ammoniakalische Salze enthalten, so kann aus derselben das Kobaltoxyd nicht füglich durch die Hydrate oder Carbonate der Alkalien gefällt werden, wenn man die ammoniakalischen Salze nicht vorher zerstört. Man scheidet in diesem Falle das Kobalt besser durch Schwefelammonium ab, ein Verfahren, das man auch häufig anwendet, um das Kobalt von andern Stoffen zu trennen.

Das Kobalt kann aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Lösungen vollständig durch Schwefelammonium niedergeschlagen werden. Der schwarze Niederschlag des Schwefelkobalts setzt sich um so langsamer ab, je weniger Salze in der Lösung enthalten sind. Fehlen dieselben fast ganz, so fügt man Chlorammonium, oder besser salpetersaures Ammoniak hinzu, und wäscht das Schwefelmetall mit Wasser aus, zu welchem man etwas Schwefelammonium und salpetersaures Ammoniak oder Chlorammonium hinzugefügt hat. Das Filtriren und Auswaschen darf nicht unterbrochen werden.

Aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelkobalts kann man nicht

Digitized by Google

mit Genauigkeit das des Kobalts berechnen. Durch längeres Trocknen bei 100° nimmt es durch Oxydation an Gewicht zu. Aber es ist auch nicht möglich, durch Glühen des Schwefelkobalts in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit oder ohne Zusatz von Schwefelpulver eine bestimmte Schwefelstufe des Kobalts zu erhalten, aus welcher man mit Sicherheit die Menge des Kobalts berechnen kann, wie dies beim Mangan, beim Eisen, beim Zink und andern Metallen der Fall ist. Man erhält je nach der Temperatur des Glühens die Schwefelungsstufen CoS^2, Co^2S^3, CoS und bei Weifsglühhitze Co^2S und Mengungen dieser untereinander. Das Resultat wird kein günstigeres, wenn man das Schwefelkobalt statt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelwasserstoffgas oder in Kohlensäuregas glüht und erkalten läfst. Auch verwandelt sich das Schwefelkobalt nicht in metallisches Kobalt, wenn es mit Chlorammonium gemengt in Wasserstoff erhitzt wird. Wohl aber kann man das erhaltene Schwefelkobalt in metallisches Kobalt verwandeln, wenn man dasselbe nach dem Trocknen, und nach dem Verbrennen des Filtrums im Tiegel vorsichtig mit etwas starker Salpetersäure behandelt, abdampft, stark glüht, und während des Glühens kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringt. Es wird dadurch das schwefelsaure Kobaltoxyd zu Metall reducirt. Da es kleine Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann, so glüht man es noch einmal in Wasserstoff in dem S. 77 abgebildeten Apparat. Es geschieht dies am besten in einem kleinen Porcellantiegel, da ein Platintiegel etwas angegriffen wird. Auf diese Weise kann man das Kobalt mit gröfserer Sicherheit bestimmen, als durch Fällung aus seinen Lösungen durch Alkalihydrat; es ist daher anzurathen, dasselbe aus Lösungen durch Schwefelammonium zu fällen, und das gefällte Schwefelkobalt auf die angegebene Weise zu behandeln *).

Man kann das Schwefelkobalt, wenn man es von einigen andern Oxyden trennen will, noch auf eine andere Weise fällen. Man neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder wenn man feuerbeständige Bestandtheile vermeiden will, mit Ammoniak, so dafs sie nur noch äufserst schwach sauer ist, leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch oder setzt Schwefelwasserstoffwasser hinzu; darauf wird essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak hinzugesetzt, wodurch das Schwefelkobalt gänzlich gefällt wird. Man wäscht es mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoffwasser und essigsaures Ammoniak gesetzt ist, und behandelt es dann so, wie so eben erörtert ist. Das Filtriren und Auswaschen darf nicht unterbrochen werden.

Andrerseits kann man die ganze Menge des Kobalts aufgelöst er-

*) Gewöhnlich wird im gefällten Schwefelkobalt das Kobalt auf die Weise bestimmt, dafs man es oxydirt und aus der Lösung das Oxyd durch Alkalihydrat fällt.

Digitized by Google

halten, wenn man die Lösung, in welcher das Kobaltoxyd enthalten ist, mit kohlensaurem Natron oder auch mit Ammoniak sättigt, so dafs sie schwach alkalisch reagirt, darauf eine bedeutende Menge Essigsäure hinzufügt, mit vielem Wasser verdünnt und nun hinreichend Schwefelwasserstoffwasser zusetzt. Nur wenn man zu wenig Essigsäure hinzufügt und mit zu wenigem Wasser verdünnt hat, kann sich nach einiger Zeit Schwefelkobalt absondern, das, wenn es sich ausgeschieden hat, nicht durch Zusetzen von Essigsäure mehr aufzulösen ist.

Abscheidung des Kobalts durch Chlor. — Man kann das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise als Sesquioxyd aus einer Lösung abscheiden wie Mangan (S. 79). Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron so neutralisirt, dafs sie nur noch schwach sauer ist, nach einem Zusatz von essigsaurem Natron erhitzt und mit Chlorwasser versetzt. Es fällt dunkelbraunes Kobaltsesquioxydhydrat. Man mufs von Zeit zu Zeit vorsichtig einige Tropfen von kohlensaurer Natronlösung und Chlorwasser hinzufügen, bis die Flüssigkeit etwas nach Chlor riecht. Das Kobalt wird dadurch gänzlich gefällt. Man kann es mit heifsem Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen wird es in dem S. 77 abgebildeten Apparate in einem Wasserstoffstrome geglüht, und in metallisches Kobalt verwandelt.

Fällung des Kobalts durch Oxalsäure. — Man fällt oft das Kobaltoxyd aus seinen Lösungen durch Oxalsäure, aber diese Methode der Ausscheidung ist durchaus nicht zu empfehlen, und kann nur in gewissen Fällen angewandt werden. Freie Oxalsäure fällt das Kobaltoxyd aus seinen neutralen Lösungen nicht ganz so vollkommen, als andere Metalloxyde; die Menge des nicht gefällten Kobaltoxyds ist indessen unbedeutend, wenn das Ganze längere Zeit, mehrere Tage hindurch, vor dem Filtriren gestanden hat. Das oxalsaure Kobaltoxyd wird mit Wasser ausgewaschen, das sehr kleine Mengen Oxalsäure aufgelöst enthält. Nach dem Trocknen wird es geglüht, wodurch es sich in metallisches Kobalt verwandelt. Da aber durch das Glühen beim Zutritt der Luft das Kobalt etwas oxydirt werden kann, so geschieht das Glühen in einem Strome von Wasserstoff in dem S. 77 abgebildeten Apparate.

Wendet man statt der reinen Oxalsäure zur Fällung des Kobaltoxyds saures oxalsaures Kali an, so ist die Menge des nicht gefällten Oxyds noch gröfser als bei Anwendung von reiner Oxalsäure, und es bleibt noch mehr Kobaltoxyd gelöst, wenn man saures oxalsaures Natron oder Ammoniak, oder neutrales oxalsaures Kali anwendet; durch letzteres Salz wird das Kobaltoxyd fast gar nicht gefällt. Grofse Mengen nicht nur von ammoniakalischen Salzen, sondern auch von Kali- und Natronsalzen können die Fällung des oxalsauren Kobalts ganz verhindern.

Digitized by Google

Bestimmung des Kobalts als schwefelsaures Kobaltoxyd. — Man kann das Kobaltoxyd als schwefelsaures Kobaltoxyd auf dieselbe Weise bestimmen, wie die Magnesia (S. 40). Nur mufs man etwas vorsichtiger dabei sein, weil das Kobaltoxyd leichter Schwefelsäure verliert, als die Magnesia. Es ist namentlich schwer, von dem schwefelsauren Kobaltoxyd überschüssige Schwefelsäure so zu verjagen, dafs nicht neben dieser auch etwas Schwefelsäure des Oxyds verflüchtigt wird.

Fällung des Kobalts durch salpetrichtsaures Kali. — Man kann das Kobaltoxyd aus seinen concentrirten Lösungen durch eine concentrirte Lösung von salpetrichtsaurem Kali niederschlagen; es fällt als ein gelbes Doppelsalz nieder, das in einer sehr concentrirten Lösung von salpetrichtsaurem Kali nicht löslich ist. Man kann nach Fischer diese Methode mit Vortheil anwenden, um das Kobaltoxyd von andern Metalloxyden zu trennen. Die Lösung des Kobaltoxyds mufs concentrirt angewandt werden; ist sie sauer, so neutralisirt man sie durch Kalihydrat oder durch kohlensaures Kali. Man fügt darauf eine concentrirte Lösung von salpetrichtsaurem Kali hinzu, und wendet einen bedeutenden Ueberschufs davon an, macht die Flüssigkeit sehr schwach durch verdünnte Essigsäure sauer, und läfst das Ganze längere Zeit stehen, denn das gelbe Doppelsalz scheidet sich sehr langsam vollständig aus. Es ist rathsam, den Niederschlag nicht vor 48 Stunden zu filtriren. War die Kobaltlösung sehr verdünnt, so erfolgt die Ausscheidung noch später, und das Salz setzt sich dann sehr fest an die Wände des Gefäfses, so dafs es schwer zu sammeln ist. Das Zusetzen von Essigsäure ist nöthig, damit etwas salpetrichte Säure frei wird, um das Kobaltoxyd in Sesquioxyd zu verwandeln. Man wäscht darauf den Niederschlag mit einer etwas concentrirten Lösung eines Kalisalzes aus; man kann dazu Chlorkalium oder schwefelsaures Kali anwenden. Das ausgewaschene Salz löst man durch Erhitzen in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt das Kobaltoxyd entweder durch Kalihydrat oder besser durch Schwefelammonium.

Man hat vorgeschlagen, aus dem Gewichte des bei 100° getrockneten Salzen die Menge des Kobalts zu berechnen. Zu dem Ende mufs man das Salz auf einem gewogenen Filtrum mit einer Lösung von essigsaurem Kali (welche 10 Proc. vom festen Salze enthält), und dann dieses Salz durch Alkohol (vom spec. Gewicht 0,82) auswaschen. Das Salz enthält nach Stromeyer 17,33 Proc. Kobaltoxyd. Da indessen die Zusammensetzung des Salzes nicht ganz genau bestimmt zu sein scheint, und da es schwer ist, es von allen eingemengten Kalisalzen vollständig durch Alkohol auszuwaschen, so ist es besser, den Kobaltgehalt jedesmal in demselben zu bestimmen.

Digitized by Google

Man hat behauptet, dafs die Gegenwart von Natronsalzen die Fällung des gelben Doppelsalzes in etwas verhindern könne. Es scheint dies indessen nicht der Fall zu sein.

Bestimmung des Kobaltsesquioxyds. — Das Sesquioxyd und seine Verbindungen mit Kobaltoxyd werden wie das Oxyd durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt. Aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich die Menge des mit dem Kobalt verbundenen Sauerstoffs, wenn nicht zugleich noch Wasser in der Verbindung enthalten war. Man kann den Versuch in dem S. 77 abgebildeten Apparat anstellen. — Am zweckmäfsigsten aber bestimmt man den Sauerstoff in dem Sesquioxyd des Kobalts maafsanalytisch auf dieselbe Weise, wie den in den Oxyden des Mangans, indem man das durch Chlorwasserstoffsäure entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung leitet (S. 80).

Das Sesquioxyd, so wie seine Verbindungen mit Oxyd lösen sich leicht in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung. Aus dieser Lösung kann das Kobalt als Oxyd oder als Schwefelkobalt gefällt werden.

Das Sesquioxyd des Kobalts kommt nur in seiner Verbindung mit Essigsäure in Lösungen vor. Aus denselben kann es durch die Hydrate und Carbonate von Kali und Natron gefällt werden. Kohlensaure Baryterde fällt das Sesquioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, und dadurch kann es von starken Basen getrennt werden.

Trennung des Kobalts vom Zink. — Dieselbe kann nach folgenden Methoden ausgeführt werden: Aus der concentrirten Lösung der Oxyde beider Metalle fällt man das Kobaltoxyd durch salpetrichtsaures Kali auf die S. 128 erwähnte Weise. In der vom gelben Doppelsalze abfiltrirten Flüssigkeit wird das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron oder durch Schwefelammonium gefällt (Stromeyer).

Eine zweite Methode der Trennung ist die, dafs man vermittelst essigsauren Natrons und Chlorwasser das Kobalt als Sesquioxyd fällt (S. 127). In der abfiltrirten Flüssigkeit ist das Zinkoxyd enthalten. Diese Methode giebt genaue Resultate.

Nach einer dritten Methode setzt man zur Lösung beider Oxyde kohlensaures Kali oder Natron, bis sie schwach alkalisch reagirt, fügt dann viel Essigsäure hinzu (wodurch der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird), verdünnt mit vielem Wasser und fällt das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffwasser. Das Kobaltoxyd bleibt aufgelöst (S. 127). Das gefällte Schwefelzink darf nicht grau oder schwärzlich gefärbt sein, was nur der Fall ist, wenn man zu wenig Essigsäure oder Wasser hinzugefügt hat. Das Schwefelzink, welches sich in diesem Falle sehr gut, weit besser als das durch Schwefelammonium gefällte, filtriren läfst, wird mit verdünntem essigsauren Ammoniak und etwas Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und so behandelt, wie

Digitized by Google

S. 116 angegeben ist. Man erhält nach dieser Methode genaue Resultate.

Die Trennung der beiden Oxyde kann mit ziemlicher Genauigkeit durch braunes Bleisuperoxyd auf gleiche Weise bewirkt werden, wie man das Manganoxydul von der Magnesia und andern Basen trennen kann (S. 88). Es bildet sich Kobaltsesquioxyd, das nach dem Kochen der concentrirten Lösung mit dem Bleisuperoxyd ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand wird unter Zusatz von etwas Alkohol in Chlorwasserstoffsäure gelöst; aus der verdünnten Lösung wird das Bleioxyd erst durch verdünnte Schwefelsäure und dann durch Schwefelwasserstoffwasser entfernt, und sodann das Kobalt durch Schwefelammonium gefällt. Aus der vom unlöslichen Rückstand getrennten Lösung fällt man, nachdem das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffwasser entfernt ist, das Zinkoxyd. Hat man nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron gefällt, so hat dasselbe nach dem Glühen eine schwach grünliche Farbe, ein sicheres Zeichen, dafs es Kobaltoxyd enthält; die Menge desselben ist aber sehr unbedeutend; die erhaltenen Resultate sind zufriedenstellend.

Die Trennung des Kobalts vom Zink kann vermittelst des Cyankaliums bewirkt werden. Man fügt zu der Lösung beider Oxyde Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich vollkommen gelöst hat, setzt dann noch mehr Cyankalium hinzu und kocht eine Zeit lang, während man die Lösung tropfenweise mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, doch nicht mit so viel, dafs sie sauer wird. Dann fügt man Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs hinzu, kocht so lange, bis das erst gefällte Zinkkobaltcyanid sich gelöst, und alle Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben und verflüchtigt ist, wodurch sich auch der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst. Aus der Lösung, die Kaliumkobaltcyanid und Zinkoxyd in Kali aufgelöst enthält, wird letzteres durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt. In der Lösung ist zinkfreies Kaliumkobaltcyanid enthalten, in welcher das Kobalt mit einiger Schwierigkeit zu bestimmen ist. Man verfährt dabei so, wie es weiter unten bei der Trennung des Kobalts vom Nickel vermittelst Cyankaliums ausführlich beschrieben ist. Diese Methode ist von Fresenius und Haidlen, und giebt nach ihnen genaue Resultate.

Aus einem Gemenge von Kobalt- und Zinkoxyd kann man, wie aus einem Gemenge von Nickel- und Zinkoxyd nach der Reduction das Zink verflüchtigen, wie dies weiter unten beim Nickel erwähnt ist. Es ist rathsam, das geglühte Gemenge der Oxyde vor dem Wägen mit heifsem Wasser zu behandeln, wodurch oft noch Alkali ausgezogen wird (Berzelius). — Aus metallischen Verbindungen von Zink und von Kobalt läfst sich wie aus den Legirungen des Eisens unstreitig

Digitized by Google

das Zink durch starke Rothglühhitze in einem Strome von Wasserstoff auf dieselbe Weise verflüchtigen.

Nach Ullgren soll die Trennung beider Oxyde auf die Weise bewirkt werden können, dafs man sie unter Wasserstoff glüht, wodurch nur das Kobaltoxyd reducirt wird, und darauf das Zinkoxyd durch kohlensaures Ammoniak auflöst. Diese Methode kann aber keine genauen Resultate geben, da das Zinkoxyd sich beim Glühen in Wasserstoff zum Theil als metallisches Zink verflüchtigt (Th. I S. 257). Auch wird das fein zertheilte metallische Kobalt beim Erhitzen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak etwas gelöst.

Nach Ebelmen können die durch Schwefelwasserstoff erzeugten geglühten Schwefelmetalle durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, wie Schwefeleisen vom Schwefelkobalt (siehe weiter unten), doch ist sehr zu bezweifeln, ob diese Methode genaue Resultate giebt.

Trennung des Kobalts vom Eisen. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd geschieht am besten durch Kochen mit essigsaurem Natron (S. 97). Das Eisenoxyd fällt vollkommen frei von Kobaltoxyd nieder; man kann es mit warmem Wasser auswaschen. In der abfiltrirten Lösung fällt man das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium.

Es ist diese Trennung um so mehr zu empfehlen, als die Trennung durch bernsteinsaures Alkali nicht so gut glückt; denn es ist schwer, das abgeschiedene bernsteinsaure Eisenoxyd ganz frei von Kobaltoxyd zu erhalten.

Die Scheidung des Eisenoxyds vom Kobaltoxyd durch kohlensaure Baryterde glückt mehr bei chlorwasserstoffsauren als bei schwefelsauren Lösungen; doch auch bei ersteren ist sie der durch Kochen mit essigsaurem Natron nicht vorzuziehen.

Bei der Trennung des Eisens vom Kobalt durch salpetrichtsaures Kali mufs zuvor das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt werden.

Die Trennung des Eisenoxyds vom Kobalt durch Oxalsäure ist nicht bei quantitativen Untersuchungen zu empfehlen, so anwendbar sie auch zur Darstellung eines eisenfreien Kobalts ist.

Die Trennung beider Oxyde dadurch zu bewirken, dafs man die Lösung mit kohlensaurem Natron oder mit Ammoniak nicht vollständig neutralisirt und durch Schwefelwasserstoff und essigsaures Alkali das Kobalt als Schwefelkobalt fällt, ist nicht zu empfehlen, weil je nach der Menge der entstehenden freien Essigsäure entweder mit dem Eisen Kobalt gelöst bleibt, oder mit dem Schwefelkobalt Schwefeleisen sich ausscheidet.

Wenn bei Untersuchungen nicht der höchste Grad der Genauigkeit erreicht zu werden braucht, so kann diese Methode auf folgende

Digitized by Google

Weise modificirt werden: Man übersättigt die verdünnte Lösung beider Oxyde, die aber nicht viel Salpetersäure enthalten darf, mit Ammoniak, und fällt durch Schwefelammonium Schwefelkobalt und Schwefeleisen. Es wird alsdann sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure (die zweckmäfsiger als Essigsäure ist) hinzugefügt, bis die Lösung sehr schwach sauer ist. Es löst sich das Schwefeleisen auf, während das Schwefelkobalt ungelöst bleibt und mit Wasser, das kleine Mengen von Schwefelwasserstoffwasser enthält, ausgewaschen wird (Th. I S. 264). Man kann auf diese Weise ziemlich genaue Resultate erhalten, besonders wenn man das Eisen aus der Lösung von Neuem mit Schwefelammonium fällt, und das Ganze mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei gewöhnlich noch sehr geringe Mengen von Schwefelkobalt ungelöst bleiben.

Ebelmen hat diese Methode auf die Weise abgeändert, dafs er das trockne Gemenge beider Oxyde durch Glühen in einem Strome von Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt, und diese dann durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure trennt. Indessen bekommt man minder genaue Resultate, als auf die so eben beschriebene Weise, und Ebelmen bemerkt selbst, dafs seine Methode nicht ganz genaue Resultate geben kann, weil das auf trocknem Wege dargestellte Schwefeleisen durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure schwer vollständig vom Schwefelkobalt zu trennen ist *).

Die Bestimmung des Eisenoxyds, wenn es mit Kobaltoxyd zusammen vorkommt, kann auch auf maafsanalytischem Wege geschehen, indem man in der Lösung in Chlorwasserstoffsäure das Eisen durch Zink zu Oxydul reducirt, und dieses durch übermangansaures Kali bestimmt (S. 99).

Trennung des Kobalts vom Mangan. — Das Kobaltoxyd kann vom Manganoxydul durch salpetrichtsaures Kali getrennt werden. Aus der vom gelben Doppelsalze getrennten Flüssigkeit kann man das Manganoxydul durch kohlensaures Natron fällen (Stromeyer).

Kann man beide Metalle als Chlorverbindungen erhalten, so gelingt die Trennung auf die Weise, dafs man sie in einem Strome von Wasserstoff in dem S. 77 abgebildeten Apparate so lange erhitzt, bis keine chlorwasserstoffsauren Dämpfe mehr entweichen. Es wird dadurch das Kobaltchlorid zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. Man mufs darauf das Gemenge von Kobalt und Manganchlorür beim Ausschlufs der Luft mit ausgekochtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandeln. Das zurückbleibende Kobalt wird in Wasserstoff in dem S. 77 beschriebenen Apparate geglüht und gewogen. Aus der filtrirten Lösung wird das Manganoxydul durch

*) Noch schwieriger gelingt auf diese Weise die S. 131 erwähnte Methode der Trennung des Kobalts vom Zink.

Digitized by Google

kohlensaures Natron oder Schwefelammonium gefällt. Wendet man beim Erhitzen unter Wasserstoffgas eine zu starke Rothglühhitze an, so kann sich etwas Manganchlorür verflüchtigen. — Es ist vielleicht gut, zu dem Gemenge beider Chlormetalle, nachdem sie einige Zeit unter Wasserstoff geglüht sind, etwas Chlorammonium hinzuzufügen.

Die Trennung der Oxyde beider Metalle kann durch Cyankalium bewirkt werden. Man versetzt die saure Lösung der Oxyde mit Cyankalium, wodurch Niederschläge von Mangancyanür und Kobaltcyanür entstehen. Dann fügt man mehr Cyankalium hinzu, worin sich das Kobaltcyanür und ein Theil des Mangancyanürs löst, während, wenn man nicht eine überaus grofse Menge von Cyankalium anwendet, was ganz unnöthig ist, ein anderer Theil des Mangancyanürs ungelöst bleibt. Man filtrirt, und verfährt mit der filtrirten Flüssigkeit genau so, wie es bei der weiter unten beschriebenen Trennung des Kobalts vom Nikkel gezeigt ist. Das zuerst abfiltrirte Mangancyanür löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, kocht die Lösung, bis die Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, fällt das Manganoxydul durch kohlensaures Natron oder durch Schwefelammonium, und rechnet die Menge zu der erhaltenen andern Menge (Liebig).

Nicht zweckmäfsig ist die Trennung des Kobalts vom Mangan nach dem S. 131 erörterten Verfahren durch Schwefelwasserstoff und essigsaures Alkali, dagegen kann man durch Fällung beider Oxyde vermittelst Schwefelammoniums und Behandlung der gefällten Schwefelmetalle mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein gutes Resultat erhalten; man verfährt in allen Stücken wie dort angegeben. — Ebelmen hat die Trennung der Schwefelmetalle auf die S. 132 angegebene Weise modificirt, und dieses Verfahren giebt noch bessere Resultate, als die auf gleiche Weise angestellte Trennung des Kobalts vom Eisen *). Die Scheidung gelingt sowohl wenn das eine, als wenn das andere Oxyd im Uebermaafs vorhanden ist.

Trennung des Kobalts von den Oxyden des Cers. — Sie kann durch schwefelsaures Kali auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie die des Ceroxyduls von der Yttererde (S. 68). Sie könnte auch durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff auf die Weise, wie es bei der Trennung des Kobalts vom Eisen (S. 131) und Mangan angegeben ist, ausgeführt werden.

Trennung des Kobalts von der Yttererde. — Sie wird unstreitig auf dieselbe Weise ausgeführt werden können, wie die des Kobalts vom Zinkoxyd durch essigsaures Natron und Chlor (S. 129),

*) Man kann das Verfahren von Ebelmen bei der Untersuchung eines kobalthaltigen Braunsteins benutzen, den man in dem S. 77 abgebildeten Apparat mit Schwefelpulver in Wasserstoff glüht.

Digitized by Google

oder wie die des Kobalts vom Eisen und Cer durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff.

Trennung des Kobalts von der Beryllerde und der Thonerde. — Dieselbe gelingt durch salpetrichtsaures Kali, wie die des Kobalts vom Zink (S. 129).

Auch durch Cyankalium kann die Scheidung geschehen. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Kali, fügt dann Cyankalium hinzu, wodurch das Kobaltoxyd gelöst wird, während Thonerde und Beryllerde ungelöst bleiben (Fresenius und Haidlen).

In gewissen Fällen kann man die Thonerde vom Kobalt durch Weinsteinsäure trennen. Man verfährt so wie bei der Trennung des Mangans und des Eisens von der Thonerde (S. 85 und S. 105).

Von der Thonerde (und von der Beryllerde) kann man das Kobaltoxyd nicht durch eine Lösung von Kalihydrat scheiden, auch wenn die Lösung beider Oxyde zu wiederholten Malen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat gekocht wird. Es bleibt eine beträchtliche Menge von Thonerde beim gefällten Kobaltoxyd. Dagegen läfst sich durch Schmelzen eines Gemenges von Thonerde und Kobaltoxyd mit Kalihydrat in einem Silbertiegel und durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Thonerde vollständig auflösen. Das ungelöste Kobaltoxyd enthält zwar etwas Kali aber keine Thonerde. (Man vergleiche indessen S. 104).

Die Thonerde kann nicht vollständig durch kohlensaure Baryterde vom Kobaltoxyd getrennt werden.

Das Kobalt kann aber von der Thonerde vollständig getrennt werden, wenn man zu der Lösung beider, nachdem sie mit kohlensaurem Natron gesättigt ist, essigsaures Natron hinzufügt und kocht. Die Thonerde fällt dadurch vollkommen kobaltfrei; man mufs aber bei der Fällung der Thonerde genau so verfahren, wie es S. 53 erörtert ist.

Es würde auch die Trennung des Kobalts sowohl von der Beryllerde, als auch von der Thonerde nach dem S. 126 erörterten Verfahren, durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff bewirkt werden können.

Trennung des Kobalts von der Magnesia. — Gewöhnlich trennt man beide durch Schwefelammonium, wie man Magnesia vom Manganoxydul zu trennen pflegt (S. 87). Durch Hülfe von ammoniakalischen Salzen wird das Kobaltoxyd in Ammoniak gelöst, und dann Schwefelammonium hinzugesetzt. Diese Trennung ist indessen keine ganz scharfe, besonders wenn das Schwefelammonium nicht einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff enthält. Die Gegenwart der Magnesia im gefällten Schwefelkobalt kann man erst entdecken, wenn man dasselbe in metallisches Kobalt verwandelt hat. Erhitzt man dasselbe

Digitized by Google

beim Zutritt der Luft bei dunkler Rothglühhitze, und verwandelt es in Sesquioxyd, oder vielmehr in Verbindungen desselben mit Oxyd, so kann man die Magnesia durch verdünnte Salpetersäure ausziehen, welche indessen auch etwas Kobaltoxyd auflöst.

Die Trennung des Kobalts von der Magnesia wird am besten auf die Weise bewirkt, wie es bei der Trennung des Kobalts vom Eisen (S. 151) angegeben ist, durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff oder essigsaures Natron und Chlor, wie die Trennung des Kobalts vom Zink (S. 129).

Die Trennung beider Basen gelingt ferner durch salpetrichtsaures Kali (Stromeyer), wie auch durch Cyankalium (Fresenius und Haidlen).

Die Trennung kann nicht auf die Weise ausgeführt werden, dafs man die Lösung beider Basen mit Ammoniak versetzt, nachdem so viel Chlorammonium hinzugesetzt ist, dafs dadurch keine Fällung entsteht, und darauf phosphorsaures Natron hinzufügt. Die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthält Kobaltoxyd. — Wenn man indessen dieses Verfahren auf die Weise modificirt, dafs man zur Lösung Weinsteinsäure hinzufügt, darauf einen Ueberschufs von Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, und sodann durch phosphorsaures Natron die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt, so erhält man gute Resultate. Das Kobalt kann aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium gefällt werden.

T r e n n u n g d e s K o b a l t o x y d s v o n d e r K a l k e r d e. — Dieselbe wird gewöhnlich durch Schwefelammonium bewirkt, doch ist dabei zu befürchten, dafs das Schwefelkobalt durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

Besser und genauer ist die Trennung beider Basen entweder durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff oder durch essigsaures Alkali und Chlor.

Auch durch salpetrichtsaures Kali kann die Trennung beider Basen bewirkt werden.

Das Kobaltoxyd von der Kalkerde aus Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol zu trennen, gelingt nicht.

Früher wurde ziemlich allgemein das Kobaltoxyd von der Kalkerde durch Oxalsäure getrennt. Man fügt zur Lösung so viel Chlorammonium, dafs Ammoniak im Ueberschufs kein Kobaltoxyd fällt, fällt darauf die Kalkerde durch oxalsaures Alkali, und aus der filtrirten Lösung das gelöste Kobalt durch Schwefelammonium. Die auf diese Weise erhaltene Kalkerde enthält oft etwas Kobalt.

T r e n n u n g d e s K o b a l t s v o n d e r S t r o n t i a n e r d e u n d B a r y t e r d e. — Dieselbe geschieht wie die von der Kalkerde; von der Baryterde kann die Trennung durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt werden.

Digitized by Google

Trennung des Kobalts von den Alkalien. — Man fällt aus den neutralen oder durch Ammoniak etwas übersättigten Lösungen das Kobalt durch Schwefelammonium als Schwefelmetall und verfährt so wie bei der Trennung des Mangans von den Alkalien (S. 91).

Wenn man das Kobalt und die Alkalien leicht in Chlormetalle verwandeln kann, so kann man diese nach dem Erhitzen in Wasserstoff durch Wasser trennen. Man mufs hierbei eine so schwache Rothglühhitze anwenden, dafs nichts von den alkalischen Chlormetallen sich verflüchtigen kann. Es ist hierbei der S 77. abgebildete Apparat anzuwenden; doch ist es vielleicht besser, in diesem Falle wegen der leichteren Verflüchtigung der alkalischen Chlormetalle die Reduction in einer Kugelröhre vorzunehmen.

XXII. Nickel.

Bestimmung des Nickels als Nickeloxyd. — Das Nickeloxyd wird aus seinen Lösungen durch Kali- oder Natronhydrat gefällt. Der Niederschlag ist schwer auszuwaschen; man darf das Ganze wie bei der Fällung des Kobaltoxyds (S. 124) zwar etwas erwärmen, aber nicht lange kochen. Sehr geringe Spuren von Nickel bleiben gelöst, und um so mehr, je länger mit heifsem Wasser ausgewaschen ist. Man wäscht daher nur so lange mit heifsem Wasser aus, bis das Waschwasser nur einen höchst geringen Rückstand zeigt.

Durch Alkalihydrat wird das Nickeloxyd auch aus Lösungen, die ammoniakalische Salze enthalten, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, gefällt, ohne dafs es nöthig ist, die ammoniakalischen Salze erst vollständig durch einen Ueberschufs von Alkalihydrat zu zerstören. Auch aus Lösungen, die freies Ammoniak enthalten, wird durch Alkalihydrat das Nickeloxyd gefällt.

Nach dem Trocknen wird das Nickeloxyd geglüht und gewogen. Wird es schwach geglüht, so kann es während des Erkaltens etwas Sauerstoff anziehen und kleine Mengen von Sesquioxyd bilden. Es ist dies aber nicht der Fall, wenn es stark, namentlich vermittelst eines kleinen Gebläses geglüht ist. Man braucht es daher nicht in Wasserstoff zu glühen und in Metall zu verwandeln. Da indessen, wenn während des Glühens verbrennliche Gasarten mit dem Nickeloxyd in Berührung kommen, leicht etwas Oxyd zu Metall reducirt werden kann, so ist anzurathen, es im Tiegel mit etwas Salpetersäure zu befeuchten und nochmals zu glühen.

Kohlensaures Kali und Natron fällen das Nickeloxyd nicht so vollständig, als die Alkalihydrate.

Das Nickeloxyd kommt bisweilen von einer solchen Dichtigkeit vor, dafs es der Lösung in Säuren fast ganz widersteht. Ein solches

Digitized by Google

Nickeloxyd findet man namentlich im Garkupfer; es bleibt bei der Lösung desselben in Salpetersäure ungelöst zurück. Will man dasselbe näher untersuchen, so kann man es durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zerlegen. Man verfährt dabei auf ähnliche Weise wie bei der Untersuchung des Corunds (S. 52).

Ist Nickeloxyd in Salpetersäure gelöst, so kann man dasselbe durch Abdampfen und Glühen des trocknen Rückstands erhalten. — Ist das Nickel als Chlorid in einer Lösung, oder ist es in Königswasser gelöst, so wird die Lösung abgedampft, und die trockne Masse in Wasserstoff in dem S. 77 beschriebenen Apparate vorsichtig geglüht. Es bleibt metallisches Nickel zurück. Man mufs vorsichtig verfahren und anfangs gelinde erhitzen, damit sich nicht Nickelchlorid verflüchtigt.

Fällung des Nickels als Schwefelnickel. — Durch Schwefelammonium kann das Nickeloxyd nicht so gut wie das Kobaltoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen gefällt werden, denn Schwefelnickel ist etwas löslich in einem Ueberschusse von gewöhnlichem gelblichem Schwefelammonium und bildet mit demselben eine bräunliche und in concentrirtem Zustande eine undurchsichtige Lösung über dem gefällten schwarzen Schwefelnickel. Wenn diese Lösung abgedampft wird, so schlägt sich zwar ein Theil des gelösten Schwefelnickels wieder nieder, ein anderer Theil aber wird oxydirt und bleibt in der Lösung.

Schwefelammonium äufsert indessen nicht eine so auflösende Wirkung auf das Schwefelnickel, wenn letzteres mit Schwefelkobalt, Schwefeleisen, oder andern durch Schwefelammonium fällbaren Schwefelmetallen gemengt gefällt wird. In diesem Falle löst selbst ein ziemlich stark gelbes Schwefelammonium kein Schwefelnickel auf.

Die Fällung des reinen Schwefelnickels durch Schwefelammonium kann indessen ganz vollständig stattfinden, wenn man sorgsam vermeidet, dafs das Schwefelammonium sich etwas oxydirt und eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums bildet, in welcher das Schwefelnickel etwas auflöslich ist. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Man leitet durch die mit Ammoniak fast neutralisirte verdünnte Nikkellösung längere Zeit Schwefelwasserstoffgas, oder fügt, wenn der Nickelgehalt nicht bedeutend ist, Schwefelwasserstoffwasser hinzu und übersättigt sie darauf mit Ammoniak, so dafs das Lackmuspapier nur sehr schwach davon gebläut wird. Das gefällte Schwefelnickel läfst sich jetzt sehr gut und sogar sogleich nach dem Fällen filtriren, wenn in der Lösung eine nicht zu geringe Menge von ammoniakalischen Salzen sich gebildet hat, oder wenn auch andere Salze in gehöriger Menge vorhanden sind. Die filtrirte Flüssigkeit läuft klar ab und der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, zu welchem Schwefelwasserstoffwasser und Chlorammonium, essigsaures Ammoniak oder

Digitized by Google

ein anderes ammoniakalisches Salz hinzugefügt ist. Das Filtriren und Auswaschen darf nicht unterbrochen werden. Ist in der Lösung nicht eine gehörige Menge von Salzen vorhanden, so mufs Chlorammonium, salpetersaures oder essigsaures Ammoniak hinzugefügt werden. Hat aber durch Unachtsamkeit das Schwefelammonium sich oxydiren können, und ist eine auch nur geringe Menge einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums entstanden, so wird etwas Schwefelnickel gelöst, und die filtrirte Lösung kann sich schwach bräunlich färben. Es ist dann schwer, das gelöste Schwefelnickel seiner Menge nach zu bestimmen, und man mufs daher dieser Auflösung des Nickels zuvor zu kommen suchen.

Eine andere Methode, das Nickel als Schwefelnickel abzuscheiden und es zugleich dadurch von andern Basen zu trennen, ist schon S. 126 bei der Ausscheidung des Kobalts als Schwefelkobalt beschrieben. Man neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Alkali, oder mit Ammoniak, wenn man feuerbeständige Bestandtheile vermeiden will, so dafs sie nur äufserst schwach sauer ist, sättigt darauf mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser und fügt dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak hinzu, wodurch das Schwefelnickel vollständig gefällt wird. Man wäscht es mit Wasser, zu welchem man Schwefelwasserstoffwasser und essigsaures oder salpetersaures Ammoniak hinzugefügt hat. Das Filtriren und Auswaschen mufs ohne Unterbrechung ausgeführt werden.

Es ist nicht gut möglich, aus dem Gewichte des Schwefelnickels den Gehalt an Metall zu berechnen. Wenn man es mit etwas Schwefelpulver in Wasserstoff glüht, so erhält man zwar in vielen aber nicht in allen Fällen ein Schwefelnickel von der Zusammensetzung Ni^2S; je stärker man indessen glüht, desto mehr wird vom Schwefel verflüchtigt. Man pflegt daher das erhaltene Schwefelnickel wie das Schwefelkobalt (S. 126) zu oxydiren und aufzulösen, und das Nickeloxyd aus der Lösung durch Kalihydrat zu fällen. Wenn man indessen das Schwefelnickel nach dem Trocknen und dem Verbrennen des Filtrums im Tiegel mit etwas starker Salpetersäure behandelt, abdampft und stark glüht, so kann man es durch starkes Glühen ganz in Nickeloxyd verwandeln, aus dessen Gewicht man mit Genauigkeit die Menge des Nickels berechnen kann. Es enthält dann keine Schwefelsäure. — Obgleich das Fällen und Filtriren des Schwefelnickels Aufmerksamkeit erfordert, so ist doch anzurathen, das Nickel lieber als Schwefelnickel aus Lösungen abzuscheiden, als es durch Alkalihydrat zu fällen. Hat man übrigens alle die angegebenen Vorsichtsmaafsregeln genau beobachtet, so gelingt das Filtriren des Schwefelnickels immer.

Man kann wie beim Kobalt (S. 127) die ganze Menge des Nickels

Digitized by Google

aufgelöst erhalten, wenn man die Lösung mit kohlensaurem Alkali oder auch mit Ammoniak sättigt, so dafs sie schwach alkalisch wird, viel Essigsäure hinzufügt, mit vielem Wasser verdünnt, und Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzt. Wenn man die gehörige Menge von Essigsäure und Wasser hinzugefügt hat, so scheidet sich auch nach langer Zeit kein Schwefelnickel ab.

Abscheidung des Nickels durch Chlor. — Es ist nicht möglich, das Nickel vollständig als Nickelsesquioxyd so abzuscheiden, wie dies beim Kobalt geschehen kann. Behandelt man eine Nickellösung genau so, wie eine Kobaltlösung (S. 127), so bleiben bedeutende Mengen von Nickel gelöst. Nur wenn man eine Nickellösung mit einem Ueberschufs von Kali- oder Natronhydrat versetzt hat, kann man durch Chlor beim Erwärmen alles Nickel als schwarzes Sesquioxyd fällen; nach der Fällung mufs jedoch die Flüssigkeit noch stark alkalisch sein. Auf diese Weise aber gewährt die Umwandlung des Nickeloxyds in Sesquioxyd keine Vortheile für die analytische Chemie.

Fällung des Nickels durch Oxalsäure. — Das Nickeloxyd kann vollständiger aus seinen neutralen Lösungen als das Kobaltoxyd durch Oxalsäure gefällt werden (S. 127). Man wählt zur Fällung freie Oxalsäure, läfst das Ganze wenigstens 24 Stunden vor dem Filtriren stehen und wäscht das oxalsaure Nickeloxyd mit einer sehr verdünnten Lösung von Oxalsäure aus. Nach dem Trocknen wird es durch Glühen in metallisches Nickel verwandelt; um aber dabei sicher jede Oxydation zu vermeiden, ist es zweckmäfsig, das Nickel in dem S. 77 beschriebenen Apparate in Wasserstoff zu glühen. — Statt der freien Oxalsäure darf man zur Fällung des Nickeloxyds nicht oxalsaure Salze anwenden, in denen das oxalsaure Nickeloxyd sich oft ganz auflösen kann. Dasselbe findet nicht nur bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen, sondern auch bei der von andern Salzen wie von alkalischen Chlormetallen und von schwefelsauren Alkalien statt. Man kann die Fällung des Nickeloxyds durch Oxalsäure also nur in seltenen Fällen anwenden.

Bestimmung des Nickels als schwefelsaures Nickeloxyd. — Man kann das Nickeloxyd auf ähnliche Weise wie die Magnesia als schwefelsaures Salz bestimmen, und diese Bestimmung ist leichter, als die des schwefelsauren Zinkoxyds und des schwefelsauren Kobaltoxyds, da das Nickeloxyd schwerer die Schwefelsäure verliert als das Zinkoxyd und das Kobaltoxyd. Man verfährt wie bei der schwefelsauren Magnesia (S. 46).

Bestimmung des Nickelsesquioxyds. — Sie geschieht durch Glühen, wobei Nickeloxyd zurückbleibt; der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn nicht Wasser im Sesquioxyde enthalten ist. Beim schwachen Glühen entweicht indessen weder Sauerstoff noch Wasser;

Digitized by Google

es findet dies erst beim starken Glühen statt. Man kann das Sesquioxyd (oder seine Verbindungen mit Oxyd) im Wasserstoff glühen. Am sichersten ist aber die maafsanalytische Bestimmung; sie geschieht wie die des Kobaltoxyds (S. 129).

Trennung des Nickels vom Kobalt. — Die Chemiker haben sich schon seit langer Zeit mit der Trennung der Oxyde dieser Metalle beschäftigt, und es sind viele Methoden dazu vorgeschlagen worden, von denen die älteren hier nicht berücksichtigt werden sollen. Es soll hier nur bemerkt werden, dafs von diesen die schon Th. I S. 270 erwähnte Trennung, die oxalsauren Salze in Ammoniak zu lösen und die ammoniakalische Lösung der Luft auszusetzen, wobei das oxalsaure Nickeloxyd sich absetzt, während selbst kleine Spuren von oxalsaurem Kobaltoxyd noch aufgelöst bleiben, die beste der älteren Methoden ist, um sehr kleine Mengen des einen Oxyds im andern zu entdecken.

Die zweckmäfsigste Methode der Trennung ist die von Fischer zuerst vorgeschlagene, das Kobalt durch salpetrichtsaures Kali zu fällen. Sie ist S. 128 ausführlich beschrieben. Aus der von gelbem Doppelsalze abfiltrirten Flüssigkeit kann das Nickeloxyd gefällt werden *).

Nach dieser Methode ist wohl die von Liebig am meisten zu empfehlen. Nach dieser wird eine verdünnte Lösung beider Oxyde durch Abdampfen concentrirt. Es ist gut, wenn in der Lösung nur möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure vorhanden ist; vortheilhafter ist es, eine salpetersaure Lösung anzuwenden. Enthält die Lösung viel freie Säure, so wird diese mit Kalihydrat übersättigt und darauf Cyanwasserstoffsäure so lange hinzugefügt, bis der zuletzt entstandene Niederschlag sich vollständig in dem erzeugten Cyankalium aufgelöst hat; die Cyanwasserstoffsäure mufs im Ueberschufs vorhanden und durch den Geruch wahrzunehmen sein. Die röthlichgelbe Lösung wird vorsichtig nach und nach bis zum Sieden erhitzt, und darin längere Zeit, wohl fast eine Stunde erhalten. Das weggegangene Wasser wird durch hinzugefügtes Wasser ersetzt. Das Sieden findet wegen der Entwicklung der schädlichen Dämpfe nicht im Zimmer statt.

Durch das längere Sieden mit einem Ueberschusse von Cyankalium verwandelt sich allmählig in der Lösung, welche Kaliumnickelcya-

*) Dafs diese Methode der Trennung von allen die beste ist, ergiebt sich daraus, dafs das Nickeloxyd, welches vom Kobaltoxyde nach den weiter unten angeführten Methoden von Liebig und von Gibbs, so wie auch nach der Methode vermittelst Chlorgas und kohlensaurer Baryterde getrennt ist, nach der Lösung in Säuren und Neutralisirung mit Kalihydrat mit salpetrichtsaurem Kali und einem Zusatz von Essigsäure noch einen geringen Niederschlag des gelben Kobaltdoppelsalzes giebt.

Digitized by Google

nür und Kaliumkobaltcyanür enthält, das letztere unter Wasserstoffgasentwicklung in Kaliumkobaltcyanid, während das erstere sich nicht ferner zersetzt.

Zu der warmen Lösung setzt man darauf fein geriebenes Quecksilberoxyd, kocht und erhitzt das Ganze längere Zeit unter öfterem Umrühren. Es wird dadurch das Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür ausgefällt, während sich Quecksilbercyanid bildet. Nachdem man längere Zeit, mehr als eine Stunde hindurch, gekocht hat, läfst man das Ganze erkalten und filtrirt. Die ausgeschiedene Nickelverbindung ist gelblichgrün, aber durch eingemengtes überschüssiges Quecksilberoxyd roth gefärbt.

Nach dem Auswaschen und Trocknen des unlöslichen Rückstandes wird derselbe geglüht. Es bleibt nach dem Glühen Nickeloxyd zurück, dessen Gewicht man bestimmt.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich gewöhnlich nach längerem Stehen ein weifser Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen wieder löst; er besteht aus einer sehr schwerlöslichen Verbindung von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd. Wird er nach dem Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur geglüht, so hinterläfst er keinen Rückstand, und nur dann Spuren von Nickeloxyd, wenn man vorher die Flüssigkeit nicht lange genug mit Quecksilberoxyd gekocht hatte. Man braucht daher, wenn man lange genug gekocht hat, auf die Ausscheidung der Quecksilberverbindung keine Rücksicht zu nehmen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid, das aus seiner Lösung weder durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, noch durch Kalihydrat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen zersetzt werden kann.

Am besten zersetzt man die Lösung des Kaliumkobaltcyanids nach Wöhler durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Man neutralisirt die Lösung genau mit Salpetersäure oder läfst das Kali noch aufserordentlich schwach vorwalten, ehe man das salpetersaure Quecksilberoxydul hinzufügt. Es entsteht dann ein weifser oder durch Quecksilberoxydul grau gefärbter Niederschlag von Quecksilberkobaltcyanid, der schwer ist, sich leicht absetzt, und sich leicht filtriren und auswaschen läfst. Nach dem Trocknen wird derselbe erst an der Luft stark geglüht, und dann in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und zwar in dem S. 77 abgebildeten Apparate. Man erhält so metallisches Kobalt.

Statt der reinen Cyanwasserstoffsäure kann man mit demselben Erfolge unmittelbar Cyankalium anwenden, und zwar auch solches, das man im Handel erhalten kann, und das cyansaures Kali enthält. Es wird zwar angegeben, dafs man statt der reinen Cyanwasserstoffsäure

Digitized by Google

Cyankalium anwenden könne, doch nur solches, welches frei von cyansaurem Kali sei; die Einmengung von diesem Salze ist indessen zur Erlangung eines guten Resultats von gar keinem nachtheiligen Einflusse. Man fügt die concentrirte Lösung des Cyankaliums unmittelbar zur Lösung der Oxyde, welche man, wenn sie sehr sauer ist, durch Kalihydrat annähernd neutralisirt, kocht die Flüssigkeit, welche nach Cyanwasserstoffsäure riechen mufs, eine Stunde oder länger und verfährt ganz so, wie es so eben ausführlich beschrieben ist.

Enthält die Lösung der beiden Metalloxyde sehr viel Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, wie dies fast immer bei der Untersuchung der Kobalt- und Nickelhaltigen Mineralien, die zugleich noch Schwefel enthalten, der Fall ist, so ist es nicht gut möglich, das Kaliumkobaltcyanid durch salpetersaures Quecksilberoxydul zu zersetzen. Denn man erhält alsdann einen zu starken Niederschlag, der neben dem Quecksilberkobaltcyanid sehr viel Quecksilberchlorür und schwefelsaures Quecksilberoxydul beigemengt enthält.

Man mufs in diesem Falle nach der ursprünglichen Angabe von Liebig die Flüssigkeit, welche von dem durch Quecksilberoxyd entstandenen Niederschlage der Nickelverbindung abfiltrirt ist, mit Essigsäure übersättigen und dann mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzen. Es wird dadurch ein schwarzer Niederschlag von Kupferkobaltcyanid gefällt, in welchem alles Kobalt des gelöst gewesenen Kaliumkobaltcyanids enthalten ist. Die Fällung mufs kochend geschehen und der Niederschlag in der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, weil er sonst kalihaltig und schleimig bleibt, was das Auswaschen erschwert.

Es ist nicht anzurathen, aus dem Gewicht des Niederschlags, dessen richtige Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist, die Menge des Kobalts zu berechnen; eben so wenig darf dies auf die Weise geschehen, dafs man die Menge des Kupfers in demselben bestimmt, und danach die des Kobalts berechnet. Man mufs den Niederschlag beim Zutritt der Luft stark glühen, um das Cyan zu zerstören, den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure und etwas Salpetersäure auflösen, das Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernen, und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kobalt fällen.

Wenn beide Oxyde in Kaliumnickelcyanür und in Kaliumkobaltcyanid verwandelt sind, so kann man nach Liebig statt das Nickel durch Quecksilberoxyd abzuscheiden, durch die erkaltete Lösung Chlorgas leiten, und den sich bildenden Niederschlag von Cyannickel durch Zusetzen von Kali- oder Natronhydrat stets wieder in Auflösung bringen. Das Chlor fällt aus der Lösung des Kaliumkobaltcyanids bei gewöhnlicher Temperatur kein Sesquioxyd, während aus dem Kaliumnickelcyanür alles Nickel als Sesquioxyd abgeschieden wird, wenn man

Digitized by Google

darauf sieht, dafs nach dem Einleiten des Chlors die Lösung noch stark alkalisch ist. Wenn aber die alkalische Lösung beim Durchleiten des Chlors warm ist, so fällt mit dem Nickelsesquioxyd auch Kobaltsesquioxyd.

Eine andere Methode der Trennung beider Oxyde ist die vermittelst des braunen Bleisuperoxyds, vorgeschlagen von Gibbs. Man verfährt dabei vollkommen so, wie es früher S. 88 ausführlich bei der Trennung des Manganoxyduls von der Magnesia erörtert ist. Die Lösung der beiden Oxyde mufs neutral sein. Wenn man sie mit der hinreichenden Menge des braunen Bleisuperoxyds längere Zeit erhitzt hat, wird aus der vom ungelösten ausgewaschenen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei entfernt und sodann das Nickel gefällt. Der ungelöste Rückstand wird so behandelt, wie es oben S. 89 angegeben ist. Wenn das Bleioxyd daraus entfernt ist, so fällt man das Kobalt.

Eine dritte Trennungsart des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd, welche nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, beruht darauf, dafs aus einer verdünnten Auflösung beider Oxyde, die freie Chlorwasserstoffsäure oder eine andere starke Säure enthält, und die mit Chlorgas gesättigt wird, kohlensaure Baryterde im Ueberschufs bei gewöhnlicher Temperatur nur das Kobalt als Sesquioxyd fällt, nicht aber das Nickeloxyd. Man läfst das Ganze einige Stunden, aber nicht länger stehen und filtrirt es. Das Kobaltsesquioxyd wird nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch essigsaures Natron und Chlor gefällt; und aus der nickelhaltigen Flüssigkeit wird nach Entfernung der Baryterde durch Schwefelsäure das Nickel gefällt.

Trennung des Nickels vom Zink. — Diese Trennung, welche häufiger vorkommt, als die des Kobalts vom Zink, da Nickel und Zink in mehreren Metalllegirungen enthalten sind, ist daher wichtiger aber auch schwieriger, als jene.

Sie kann am besten geschehen, wie die des Zinks vom Kobalt durch Schwefelwasserstoff und freier Essigsäure. Man verfährt so, wie es S. 129 angegeben ist. Wenn man zu der durch kohlensaures Alkali schwach alkalisch gemachten Lösung eine hinreichende Menge von freier Essigsäure und Wasser hinzugefügt hat, so wird durch Schwefelwasserstoff nur Schwefelzink, nicht Schwefelnickel gefällt. Nach Ebelmen kann die Trennung wie die des Kobalts vom Eisenoxyd ausgeführt werden (S. 132). Man vergleiche auch S. 131 die Trennung des Kobalts vom Zink.

Die Trennung beider Oxyde findet auch auf die Weise statt, dafs man zu der durch Abdampfen concentrirten Lösung einen Ueberschufs von Kalihydrat hinzufügt, und darauf Cyanwasserstoffsäure, bis der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Die Lösung, welche

Digitized by Google

beide Oxyde als Cyanmetalle enthält, wird mit einer Lösung von Schwefelkalium versetzt *), durch welche das Schwefelzink vollständig fällt, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit. Durch Schwefelammonium wird dasselbe langsamer gefällt (Th. I S. 258). Da das gefällte Schwefelzink Kali enthalten könnte, so darf man es nicht unmittelbar auf die S. 119 angegebene Weise in Schwefelzink verwandeln, sondern mufs es in Chlorwasserstoffsäure lösen, und das Zink von Neuem als Schwefelzink oder Zinkoxyd fällen. — In der filtrirten Lösung mufs das Kaliumnickelcyanür durch Erhitzen mit Königswasser, oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, worauf man das Nickel fällt (Wöhler).

Aus einem Gemenge von Nickel- und Zinkoxyd kann man nach der Reduction das Zink verflüchtigen. Sind beide in einer Lösung enthalten, so kann dieselbe mit Kali- oder Natronhydrat behandelt werden, durch welche der gröfste Theil des Zinkoxyds aufgelöst wird. Das Ungelöste wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis der Alkaligehalt ausgezogen ist. Darauf werden die Oxyde nach starkem Glühen gewogen, und in einem kleinen Porcellantiegel mit gepulvertem reinen Zucker (der beim Verbrennen keine Asche hinterlassen darf) gemengt und der Zucker durch vorsichtiges Erhitzen verkohlt. Dann setzt man den Tiegel einer starken Hitze vermittelst eines kleinen Gebläses aus; die Oxyde werden reducirt, das Nickel bleibt mit Kohle gemengt zurück, das Zink raucht vollständig fort. Ersteres wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung von der kohligen Masse abfiltrirt, und zur Trocknifs abgedampft; der Verlust an Gewicht zeigt das Zinkoxyd an. Eine Hauptbedingung bei dieser Methode ist das vollständige Auswaschen der Oxyde, weil das Zinkoxyd aus dem Verluste bestimmt wird (Berzelius).

Eben so wird aus einer Legirung von Nickel und Zink letzteres durch starkes Glühen in Wasserstoff verflüchtigt werden können.

Nach Ullgren kann die Trennung beider Oxyde nach Erhitzen in Wasserstoff durch kohlensaures Ammoniak bewirkt werdeu. Es ist indessen schon S. 131 bemerkt, dafs diese Methode kein genaues Resultat geben kann.

Trennung des Nickels vom Eisen. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyd kann zwar durch Kochen mit essigsaurem Natron ausgeführt werden. Sie giebt aber nicht so genaue Resultate wie die des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd, weil mit letzterem Nickeloxyd niederfällt.

*) Man kann dazu auch die Lösung der sogenannten Schwefelleber anwenden, nur darf diese nicht zu viel freies Kali enthalten.

Digitized by Google

Wenn man die Lösung der Oxyde mit kohlensaurem Natron oder mit Ammoniak so sättigt, dafs sie noch sehr schwach sauer bleibt, so kann man durch Schwefelwasserstoff und essigsaures Natron oder Ammoniak das Schwefelnickel vollständig fällen, aber mit demselben fällt auch Schwefeleisen, so dafs man auf diese Weise keine sichere Trennung des Nickels vom Eisen erreichen kann.

Man erhält indessen ein Resultat, das sich der Wahrheit sehr nähert, wenn man dieses Verfahren auf die Weise modificirt, dafs man beide Oxyde durch Schwefelammonium fällt, und, wie bei der Trennung des Kobalts vom Eisen (S. 132), die Schwefelmetalle durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure (weniger gut durch Essigsäure) trennt. Nach der Behandlung mit der verdünnten Säure mufs man das ungelöste Schwefelnickel bald filtriren, da durch längeres Stehen etwas Nickel aufgelöst wird.

Die S. 132 erwähnte Trennung des Kobalts vom Eisen ist auch für die des Nickels vom Eisen anzuwenden (Ebelmen).

Durch bernsteinsaures Alkali so wie durch Oxalsäure ist die Trennung der beiden Oxyde nicht eine ganz vollständige. Besser als diese ist die durch kohlensaure Baryterde, die jedoch mehr bei chlorwasserstoffsauren Lösungen als bei schwefelsauren glückt.

Gute Resultate giebt die Bestimmung des Eisenoxyds in seiner Verbindung mit Nickeloxyd auf maafsanalytischem Wege durch übermangansaures Kali.

Trennung des Nickels vom Mangan. — Sie kann wie die Trennung des Kobalts vom Mangan durch Behandlung der Chloride beider Metalle mit Wasserstoff (S. 132) bewirkt werden.

Die Trennung beider Oxyde, indem man die Lösung derselben mit kohlensaurem Alkali so sättigt, dafs sie noch sehr schwach sauer bleibt, und sodann mit Schwefelwasserstoff und essigsaurem Alkali versetzt, gelingt eben so wenig wie bei der Trennung des Eisens, obgleich das Schwefelmangan leichter löslich in Essigsäure ist als das Schwefeleisen. Wohl aber kann man beide Oxyde trennen, wenn man die durch Schwefelammonium frisch gefällten Schwefelmetalle mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (besser als mit verdünnter Essigsäure) behandelt, wodurch das Schwefelmangan aufgelöst wird, während das Schwefelnickel ungelöst bleibt, das man aber schnell filtriren mufs.

Die Trennung nach Ebelmens Verfahren giebt bessere Resultate als die des Nickels vom Eisen.

Trennung des Nickels von den Oxyden des Cers. — Sie geschieht durch schwefelsaures Kali (S. 64) oder durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff (S. 138).

Digitized by Google

Trennung des Nickels von der Yttererde. — Sie könnte ebenfalls durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff bewirkt werden.

Trennung des Nickels von der Beryllerde und der Thonerde. — Sie kann durch Cyankalium geschehen, wie die Trennung dieser Erden vom Kobalt (S. 134) oder besser durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff.

Von der Thonerde läfst sich das Nickeloxyd (wie das Kobaltoxyd) nicht durch Kalihydrat trennen, wenn man die Lösung damit erhitzt und kocht. Durch Schmelzen des Gemenges mit Kalihydrat im Silbertiegel gelingt indessen die Trennung (Man vergleiche S. 134).

Durch Hülfe von Weinsteinsäure und Schwefelammonium kann das Nickel wie andere Metalloxyde von der Thonerde getrennt werden, wenn man bei der Fällung des Schwefelnickels die oben S. 137 angeführte Vorsicht beobachtet.

Die Trennung des Nickeloxyds von der Thonerde durch kohlensaure Baryterde gelingt mehr bei chlorwasserstoffsauren als bei schwefelsauren Lösungen.

Während die Trennung des Kobaltoxyds von der Thonerde durch Kochen mit essigsaurem Natron glückt (S. 134), gelingt sie nicht bei der Trennung vom Nickeloxyd. Die gefällte Thonerde ist durch Nikkeloxyd grünlich gefärbt.

Trennung des Nickels von der Magnesia. — Man trennt zweckmäfsig wohl beide Basen wie Kobaltoxyd von der Magnesia, indem man die Lösung neutralisirt, dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und essigsaures Natron hinzufügt (S. 135). Das Schwefelnickel wird mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammoniak, zu welcher Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt ist, ausgewaschen.

Die Trennung beider Basen kann auch durch Cyankalium bewirkt werden.

Wenn die Lösung beider Basen ammoniakalische Salze enthält, und sie mit Ammoniak übersättigt wird, wodurch keine Fällung entsteht, so erhält man durch phosphorsaures Natron einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der eine grünliche Farbe hat, und Nickeloxyd enthält, das mit verdünntem Ammoniak nicht ausgewaschen werden kann. Man kann indessen die Magnesia als reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abscheiden, wenn man zu der Lösung beider Basen Weinsteinsäure setzt, sie dann mit Ammoniak übersättigt und phosphorsaures Natron hinzufügt. Die Menge des Nickels ist schwerer zu bestimmen. Man mufs es nach Sättigung der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelnickel abscheiden.

Trennung des Nickels von der Kalkerde. — Auch diese

Digitized by Google

kann durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden.

Die Trennung kann auch durch Cyankalium bewirkt werden.

Die Abscheidung der Kalkerde vom Nickeloxyd aus einer ammoniakalischen Lösung durch Oxalsäure giebt wie die vom Kobaltoxyd (S. 135) nicht sehr scharfe Resultate.

Die Scheidung des Nickeloxyds von der Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gelingt nicht.

Trennung des Nickels von der Strontianerde und Baryterde. — Sie kann wie die des Kobalts von diesen Basen geschehen.

Trennung des Nickels von den Alkalien. — Sie kann durch essigsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff bewirkt werden. — Wenn man das Nickel und die Alkalien in Chlormetalle verwandeln kann, so kann man Chlornickel wie Chlorkobalt von alkalischen Chlormetallen scheiden (S. 136).

XXIII. Thallium.

Die Verbindungen des Thalliums und die Eigenschaften desselben sind noch zu wenig untersucht, um mit Sicherheit genaue Methoden angeben zu können, wie man dasselbe am besten quantitativ aus seinen Verbindungen ausscheidet, und es von andern Stoffen trennt. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dafs das Thalliumoxydul aus den concentrirten Lösungen seiner löslichen Salze durch einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von Alkohol vollständig als Thalliumchlorür gefällt werden kann, das mit Alkohol vom spec. Gewicht 0,80 ausgewaschen bei 100° getrocknet und gewogen werden kann. Man kann ferner das Thalliumoxydul aus seinen Lösungen durch Platinchlorid auf ähnliche Weise wie das Kali (S. 8) abscheiden, und aus dem Gewichte des Thalliumplatinchlorids die Menge des Thalliums berechnen. Das Platinsalz des Thalliums ist noch schwerlöslicher als das des Kaliums, des Rubidiums und des Caesiums; es kann daher von diesen auf eine ähnliche Weise getrennt werden, wie diese von einander (S. 21). Zweckmäfsiger ist es aber das Gemenge der schwerlöslichen Platinsalze mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Oxalsäure zu kochen, die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Natron bis zu einer stark alkalischen Reaction zu versetzen und Schwefelwasserstoffgas hindurchzuleiten. Das Thallium scheidet sich dann, besonders leicht beim Erhitzen der Flüssigkeit, als Schwefelthallium aus.

Um das Thallium von Sulfiden zu trennen, mit denen es gemeinschaftlich im Flugstaube der Schwefelsäurefabriken vorkommt, die mit Schwefelkies arbeiten, kocht man denselben, nachdem er auf das feinste

Digitized by Google

zerrieben ist, mit der vier- bis sechsfachen Menge von Wasser aus, fügt zu der bis zum Sieden gebrachten filtrirten Flüssigkeit allmählig von einer concentrirten Lösung von unterschweflichtsaurem Natron hinzu, bis sie, nachdem sie vorübergehend durch unterschweflichtsaures Eisenoxyd rothbraun gefärbt worden, wieder durch Bildung von Eisenoxydul ungefärbt erscheint. Man fährt mit dem Zusetzen von unterschweflichtsaurem Natron unter Erwärmung fort, bis ein flockiger, mennigfarbener Niederschlag sich gebildet hat, der aus einer höheren Schwefelungsstufe des Thalliums, aus Schwefelarsenik und aus Schwefel besteht. Aus diesem Niederschlage kann man durch Erwärmen mit Alkalihydrat oder Cyankalium das Schwefelthallium vom Schwefelarsenik und vom Schwefel trennen und in das niedrigere grau schwarze Schwefelthallium verwandeln. — Der wäfsrige Auszug des Flugstaubs kann auch, nach dem Erwärmen mit schweflichter Säure, mit Jodkalium gefällt und das gefällte gelbliche Jodthallium in Wasser, das Alkalihydrat enthält, suspendirt werden, worauf man durch Schwefelwasserstoffgas grauschwarzes Schwefelthallium abscheiden kann. (Böttger.)

XXIV. Cadmium.

Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd. — Das Cadmiumoxyd wird aus seinen Lösungen am besten durch kohlensaures Kali gefällt. Die Cadmiumlösung mufs mit einem geringen Ueberschufs desselben erhitzt werden. Man mufs zum Fällen nicht kohlensaures Natron anwenden, da man durch dasselbe einen Niederschlag erhält, der sich schwer auswaschen läfst. Kohlensaures Ammoniak schlägt das Cadmiumoxyd nicht ganz so vollständig nieder, als kohlensaures Kali.

Der Niederschlag des kohlensauren Cadmiumoxyds wird nach dem Trocknen geglüht; durch das Glühen entweicht Kohlensäure und etwas Wasser, und das Oxyd bleibt als braunes Pulver zurück. Da das Cadmiumoxyd sehr leicht durch Kohle reducirt und verflüchtigt werden kann, so mufs das Filtrum so viel wie möglich vom Oxyd gereinigt und für sich verbrannt werden; man befeuchtet die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure, und glüht bis zur Verjagung der Salpetersäure. Hierbei hat man indessen immer einen kleinen Verlust; denn die geringe Menge des am Filtrum haftenden Cadmiumoxyds reducirt sich beim Verbrennen und verflüchtigt sich. Man mufs ferner das kohlensaure Oxyd sorgfältig vor Staub schützen, der beim Glühen eine theilweise Reduction und Verflüchtigung des Metalls veranlassen könnte.

Digitized by Google

Wenige Metalloxyde verlieren, wenn sie mit Kohlensäure verbunden sind, dieselbe so schwierig durch Glühen wie das Cadmiumoxyd (Th. I S. 297). Man mufs das getrocknete Cadmiumoxyd lange und anhaltend glühen, bis das Gewicht desselben sich nicht mehr vermindert und dann durch Uebergiefsen mit Salpetersäure prüfen, ob es nicht noch eine kleine Menge von Kohlensäure enthält. Hat man ein Brausen bemerkt, so mufs das Ganze abgedampft und der Rückstand geglüht werden. Das Glühen geschieht am zweckmäfsigsten in einem kleinen Porcellantiegel. Man mufs den Zutritt verbrennlicher Gasarten zum Cadmiumoxyd während des Glühens vermeiden.

Ist Cadmiumoxyd an Salpetersäure gebunden in einer Lösung enthalten, so wird der durch Abdampfen erhaltene Rückstand geglüht und in Cadmiumoxyd verwandelt.

Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd. — Man kann das Cadmium als schwefelsaures Salz auf gleiche Weise wie die Magnesia bestimmen (S. 40). Das schwefelsaure Cadmiumoxyd kann eine aufserordentlich hohe Temperatur ertragen, ehe es sich zersetzt.

Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium. — Da das kohlensaure Cadmiumoxyd nicht ohne einen kleinen Verlust bestimmt werden kann, so ist es sicherer, das Cadmium als Schwefelcadmium zu bestimmen. Das Schwefelcadmium gehört zu den Schwefelmetallen, die sich im feuchten Zustand nicht an der Luft oxydiren. Man fällt es aus einer etwas sauren Lösung und kann es dadurch zugleich von sehr vielen Oxyden trennen. Man mufs darauf sehen, dafs es nicht durch überschüssigen Schwefel verunreinigt wird; denn man darf es wegen seiner Flüchtigkeit nicht in Wasserstoff erhitzen, sondern mufs es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Das gefällte Schwefelcadmium mufs zuerst mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, zu welchem man eine sehr geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen werden, weil das Waschwasser leicht etwas trübe durch das Filtrum geht.

Man kann das Cadmium auch aus einer neutralen und ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium fällen; wenn man indessen aus dem Gewicht des Schwefelcadmiums den Cadmiumgehalt bestimmen will, so ist besser, es aus einer etwas sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Zum Ansäuern der Cadmiumlösungen bedient man sich der verdünnten Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, und wendet nur dann Salpetersäure an, wenn jene Säuren vermieden werden müssen. Enthalten die Cadmiumlösungen sehr viel einer freien starken Säure,

Digitized by Google

so mufs man sie mit vielem Wasser verdünnen, oder die Säure mit Ammoniak etwas abstumpfen, ehe man Schwefelwasserstoffgas durch sie leitet.

Wenn man nicht weifs, ob das Schwefelcadmium frei von eingemengtem Schwefel ist, so mufs man es noch feucht nach dem Auswaschen mit Königswasser digeriren (da es von verdünnter Schwefelsäure zu langsam aufgelöst wird), die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzen und zur Trocknifs abdampfen. Man verjagt vorsichtig den Ueberschufs von Schwefelsäure, und bestimmt das Cadmium als schwefelsaures Salz. Es ist dies zweckmäfsiger als das Cadmiumoxyd aus der Lösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

Es geht nicht an, das Schwefelcadmium mit einem Zusatz von etwas Schwefelpulver in Wasserstoff zu erhitzen, um wie bei andern Metallen aus dem Gewicht des auf diese Weise erhaltenen Schwefelmetalls das des Metalls zu bestimmen. Das Schwefelcadmium ist für diese Bestimmung zu flüchtig, und wenn man bei dem Versuche auch nur eine geringe Hitze anwendet, so verflüchtigt sich eine nicht unbedeutende Menge.

Trenung des Cadmiums vom Nickel und Kobalt. — Sie geschieht durch Fällung des Cadmiums aus einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff.

Trennung des Cadmiums vom Zink. — Auch sie geschieht zweckmäfsig durch Schwefelwasserstoff, nur mufs die Lösung ziemlich stark sauer gemacht werden, damit nicht auch etwas Schwefelzink gefällt wird.

Nach Aubel und Ramdohr kann die Trennung auf die Weise geschehen, dafs man zu der Lösung der Oxyde beider Metalle Weinsteinsäure setzt, mit Kali- oder Natronhydrat etwas, aber nicht zu stark übersättigt, sodann viel Wasser hinzufügt und längere Zeit (über eine Stunde) unter Ersetzung des verdampften Wassers kocht. Es wird nur Cadmiumoxydhydrat gefällt, während das Zinkoxyd aufgelöst bleibt, das man nach Uebersättigung der Lösung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff fällen kann.

Trennung des Cadmiums vom Eisen. — Sie geschieht durch Fällung des Cadmiums aus einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff, wobei zu bemerken ist, dafs, wenn Eisenoxyd vorhanden war, das gefällte Schwefelcadmium mit Schwefel gemengt wird, während Eisenoxydul entsteht. Aus dem Gewichte des Schwefelcadmiums kann daher der Cadmiumgehalt nicht bestimmt werden.

Trennung des Cadmiums vom Mangan. — Sie geschieht durch Schwefelwasserstoff. Es kann die Trennung nicht dadurch bewirkt werden, dafs das Mangan durch essigsaures Natron und Chlor abgeschieden wird (S. 79); es fällt zugleich Cadmiumoxyd. Vom Mangan-

Digitized by Google

oxydul könnte das Cadmiumoxyd auch durch kohlensaure Baryterde geschieden werden.

Trennung des Cadmiums von den Erden und den Alkalien. — Sie wird durch Schwefelwasserstoff bewirkt. Von der Magnesia könnte das Cadmiumoxyd durch kohlensaure Baryterde getrennt werden.

XXV. Blei.

Bestimmung des Bleis als Bleioxyd. — Das Blei wird aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus neutralem kohlensauren Bleioxyd, welches man vor dem Filtriren sich absetzen läfst, so dafs die überstehende Flüssigkeit ganz klar ist. Eben so vollständig wird das Bleioxyd durch zweifach-kohlensaures Kali oder Natron niedergeschlagen; der Niederschlag besteht ebenfalls aus neutralem kohlensauren Bleioxyd. Wenn man einen Ueberschufs von zweifach-kohlensaurem Natron zur Fällung angewandt hat, so enthält das Bleioxyd Spuren von Natron. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filtrum in einem kleinen Porcellantiegel, befeuchtet die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure, und erhitzt den Rückstand nach dem Verdampfen der Salpetersäure bis zum Glühen, darauf bringt man das kohlensaure Bleioxyd in den Tiegel und glüht es, bis es die weifse Farbe verloren hat und in reines Bleioxyd verwandelt ist, jedoch nicht so stark, dafs es schmilzt.

Einfach-kohlensaures Kali und Natron fällen bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels das Bleioxyd nicht ganz vollständig und können beim Erhitzen eine nicht ganz geringe Menge davon auflösen.

Ist Bleioxyd in Salpetersäure gelöst, und sind in der Lösung nicht Schwefelsäure, Alkalien und andere Bestandtheile, die durch Erhitzen nicht zu vertreiben sind, so braucht man nur die Lösung bis zur Trocknifs abzudampfen, und die trockne Masse in einem kleinen Porcellantiegel zu glühen, wodurch sie in Bleioxyd verwandelt wird. Die trockne Masse kann bei stärkerem Erhitzen leicht decrepitiren, was sich aber dadurch vermeiden läfst, dafs man die trockne Masse vor dem Glühen längere Zeit bei einer Temperatur von etwas über 100° erhitzt.

Ist das Bleioxyd mit flüchtigen Säuren, besonders mit solchen verbunden, welche durch Salpetersäure ausgetrieben werden können, so wird die Bleiverbindung im trocknen Zustand durch Salpetersäure zersetzt, das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse geglüht.

Manche flüchtige Säuren können durch Glühen vom Bleioxyd gänzlich verjagt werden, so dafs dies rein zurückbleibt, wie z. B. die Kohlensäure.

Digitized by Google

Bestimmung des Bleioxyds in organischen Verbindungen. — Ist das Bleioxyd mit organischen Säuren oder anderen organischen Substanzen vereinigt, so erhitzt man eine gewogene Menge derselben in einem kleinen leichten Porcellantiegel über der Flamme einer kleinen Lampe, so dafs die Bleiverbindung zu glimmen anfängt. Alsdann vermindert man die Hitze, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschreitet, weil sonst die Hitze bei der Verbrennung bisweilen so zunehmen kann, dafs die Masse lebhaft glühend wird, und etwas Blei verdampft. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die Masse, um alle Kohle zu verbrennen, bis zum anfangenden Glühen und wägt nach dem Erkalten. Aus dem geglühten Rückstand, der ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei ist, löst man durch verdünnte Essigsäure das Bleioxyd auf, wäscht dann das zurückbleibende sich zusammenballende Metall durch Decantiren im Tiegel aus, bis das abgegossene Wasser nicht im mindesten mehr durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt wird, und wägt das metallische Blei nach dem Trocknen im Luftbade. Diese Art der Bestimmung hat den grofsen Vorzug, dafs sie ein ganz genaues Resultat giebt und dabei in sehr kurzer Zeit vollendet ist (Berzelius).

Man kann die ganze Menge des Bleis in der Bleiverbindung leicht und sicher als Bleioxyd erhalten und wägen, wenn man die zu verbrennende Verbindung nach dem Wägen in einem Porcellantiegel mit ihrem zwei- bis dreifachen Volumen mäfsig feinen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, und dieses Gemenge nach dem Wägen unter Umrühren mit einem Glasstabe über einer Lampe so lange röstet, bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist, und beim Umrühren während des Erhitzens sich keine Fünkchen mehr zeigen. Durch das Mengen der Bleiverbindung mit Quarzpulver wird die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen und bläht sich nicht auf, so dafs die Verbrennung leicht und vollständig geschieht. Um sich von der vollständigen Oxydation zu überzeugen, behandelt man das Geglühte nach dem Wägen mit verdünnter Essigsäure, und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergiefst man darauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen (Brunner).

Man kann auch ohne Quarzsand die organische Bleiverbindung vollkommen in Bleioxyd verwandeln, wenn man sie zuerst in einem bedecktem Porcellantiegel bei gelinder Hitze bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz glüht, dann den Deckel vom Tiegel abnimmt und mit einem Eisendraht umrührt, wodurch unter Er-

Digitized by Google

glühen die Kohle verbrennt, so dafs ein Gemenge von Bleioxyd und Blei entsteht, welches bisweilen auch noch etwas unverbrannte Kohle enthalten kann. Man läfst nun den Tiegel erkalten, bringt etwas salpetersaures Ammoniak hinein und erhitzt ihn mit aufgelegtem Deckel vorsichtig bis zum Glühen, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr erscheinen. Es wird dadurch alles Blei in Bleioxyd verwandelt. Hierbei mufs man indessen vorsichtig sein, dafs man keinen Verlust durch Spritzen erleide (Dulk).

Ist die mit Bleioxyd verbundene organische Substanz für sich flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann in der Verbindung leicht auf die Weise die Menge des Bleioxyds bestimmt werden, dafs man sie mit Schwefelsäure übergiefst und erhitzt, bis dafs die organische Substanz und die überschüssige Schwefelsäure sich verflüchtigt haben. Es bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Bestimmung des Bleis als Schwefelblei. — Sehr häufig fällt man das Bleioxyd aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei, besonders wenn es von andern Basen getrennt werden soll. Das Schwefelblei fällt sowohl aus neutralen wie auch aus nicht zu sauren Lösungen. Wenn man aus einer Lösung, welche sehr viel von einer freien starken Säure enthält, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff fällt, so mufs man den gröfsten Theil der Säure mit Ammoniak sättigen, oder wenn man dies nicht thun darf, die Lösung mit vielem Wasser verdünnen. — Es ist anzurathen, das Schwefelblei mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen.

Ist die Flüssigkeit, aus welcher man das Bleioxyd als Schwefelblei fällen will, durch ein suspendirtes unlösliches oder schwerlösliches Bleisalz, namentlich durch schwefelsaures Bleioxyd oder durch Chlorblei trübe, so gelingt es nicht, oder nur unvollkommen, dasselbe in Schwefelblei zu verwandeln, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Lösung leitet. Es gelingt dies aber sogleich und vollständig, wenn man die Lösung mit einem Alkali, am besten mit Ammoniak, sättigt oder etwas übersättigt, und dann Schwefelwasserstoffgas hindurch leitet, oder Schwefelammonium hinzufügt.

Durch Schwefelammonium wird das Bleioxyd aus neutralen und alkalischen Lösungen ganz vollständig gefällt. Auch jedes unlösliche oder schwerlösliche Bleisalz wird durch Uebergiefsen mit Schwefelammonium vollständig in Schwefelblei verwandelt. Das auf diese Weise gefällte Schwefelblei wird mit Wasser ausgewaschen, zu welchem eine sehr geringe Menge von Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt ist.

Man kann aus dem Gewichte des bei 100° getrockneten Schwefelbleis nicht die Menge des Bleis berechnen; es nimmt im feuchten und

Digitized by Google

lufttrocknen Zustand durch Oxydation an Gewicht zu, ohne dabei seine schwarze Farbe zu verlieren. Man mufs es entweder in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, oder mit Schwefel in Wasserstoff glühen.

Die Verwandlung in schwefelsaures Bleioxyd ist etwas schwierig. Man legt das Schwefelblei, nachdem man vorher das Filtrum verbrannt hat, im lufttrocknen oder selbst auch noch im feuchten Zustande in einen kleinen Porcellantiegel (den man in eine Porcellanschale stellt) und setzt tropfenweise concentrirte Salpetersäure hinzu. Die Einwirkung ist heftig, nachdem man daher einige Tropfen der Säure hinzugefügt, dampft man bis zur Trocknifs ab, tröpfelt von Neuem Salpetersäure hinzu, wiederholt dies, bis das Schwefelblei oxydirt ist, fügt dann einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu und erhitzt nach und nach bis zum anfangenden Glühen, um alle Salpetersäure und freie Schwefelsäure zu verjagen. Ist das schwefelsaure Bleioxyd durch noch nicht oxydirtes Schwefelblei etwas schwärzlich, so mufs man wiederum mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure die Operation wiederholen, bis man nach dem Glühen ein weifses schwefelsaures Bleioxyd erhalten hat.

Diese Oxydation des Schwefelbleis ist langwierig und kann mit Verlust verbunden sein, wenn sie nicht mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird.

Weit leichter und sicherer bestimmt man die Menge des Schwefelbleis, wenn man es nach dem Trocknen und nach dem Verbrennen des Filtrums mit etwas Schwefelpulver in Wasserstoff in dem S. 77 abgeblideten Apparate bei ziemlich starker Rothglühhitze glüht. Nach Wiederholung der Operation mufs es dasselbe Gewicht zeigen. Es verflüchtigt sich bei Rothglühhitze in einer Wasserstoffatmosphäre kein Schwefelblei. Wendet man eine schwache Rothglühhitze an, so enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung PbS entspricht. Das erhaltene Schwefelblei ist ganz krystallinisch.

Auf diese Weise können sehr viele Bleiverbindungen unmittelbar in Schwefelblei verwandelt werden, namentlich Bleioxyd und die Verbindungen desselben mit Kohlensäure und mit Schwefelsäure. Bei der Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds durch Schwefel und Wasserstoff mufs man eine starke Rothglühhitze anwenden; bei schwacher Rothglühhitze bleibt ziemlich viel schwefelsaures Bleioxyd unzersetzt, und hat seine weifse Farbe behalten. Das braune und selbst das rothe Bleisuperoxyd dürfen nicht unmittelber mit Schwefel gemengt erhitzt werden; die Einwirkung ist eine zu starke, wodurch etwas von der Masse aus dem Tiegel herausgeführt werden könnte. Man mufs diese Superoxyde vor dem Mengen mit Schwefel erst für sich so lange erhitzen, dafs sie sich in Bleioxyd verwandeln, ohne aber dabei zu schmelzen.

Digitized by Google

Wenn die zu untersuchende Verbindung aber Chlorblei enthält, so kann sie auf die angegebene Weise nicht in Schwefelblei verwandelt werden. Es bilden sich dann Verbindungen von Schwefel- und Chlorblei, die der Einwirkung des Schwefels und des Wasserstoffs widerstehen.

Bestimmung des Bleis als schwefelsaures Bleioxyd. — Wenn in einer Lösung das Bleioxyd mit flüchtigen Säuren verbunden ist, so kann man dasselbe als schwefelsaures Bleioxyd bestimmen, wenn man nach dem Zusetzen von Schwefelsäure das Ganze bis zur Trocknifs abdampft, und den Rückstand des schwefelsauren Bleioxyds bis zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt und schwach glüht.

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch Schwefelsäure mit einem kleinen Zusatz von Alkohol vollständig gefällt werden. Das reine schwefelsaure Bleioxyd erfordert zwar eine nicht unbedeutende Menge, fast das gleiche Volumen von Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8), um aus seiner Lösung vollständig ausgeschieden zu werden. Fügt man aber eine nur unbedeutende Menge von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so braucht man eine ungleich geringere Menge von Alkohol, um das schwefelsaure Bleioxyd vollständig zu fällen, und zu einer Bleioxydlösung, die ein wenig freie Schwefelsäure enthält, braucht nur eine höchst geringe Menge Alkohol hinzugefügt zu werden. Man wäscht das schwefelsaure Bleioxyd mit Wasser aus, das eine Spur von Schwefelsäure und Alkohol enthält. Nach dem Trocknen wird das Filtrum für sich verbrannt, die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure erhitzt, ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, und geglüht, worauf man die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds bis zur dunkelsten Rothgluht erhitzt. Man kann auch das schwefelsaure Bleioxyd auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen, um sein Gewicht zu bestimmen.

Bestimmung des Bleis als Chlorblei. — In einigen seltenen Fällen trennt man das Bleioxyd als Chlorblei von andern Chlormetallen durch Alkohol (vom spec. Gew. 0,8). Ersteres ist darin unlöslich, während mehrere Chlormetalle darin löslich sind. Es ist hierbei zu bemerken, dafs keine freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein darf, weil dann das Chlorblei selbst in wasserfreiem Alkohol nicht unlöslich ist.

Bestimmung des Bleis als oxalsaures Bleioxyd. — Man kann das Bleioxyd als oxalsaures Bleioxyd fällen; der Niederschlag ist ganz unlöslich in Wasser. Man darf zur Fällung nur freie Oxalsäure anwenden; das Bleioxyd auch nur aus neutralen Auflösungen fällen. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, das etwas Oxalsäure enthält. Sind in der Lösung alkalische Salze, namentlich

Digitized by Google

aber ammoniakalische Salze, enthalten, so bleibt eine beträchtliche Menge von Bleioxyd gelöst, weshalb man nicht einmal zur Fällung oxalsaure Alkalien anwenden darf. Man kann sich daher nur in seltenen Fällen der Oxalsäure zur Fällung des Bleis bedienen.

Das oxalsaure Bleioxyd mufs beim Zutritt der Luft geglüht werden, um es vollständig in Bleioxyd zu verwandeln. Findet kein vollständiger Luftzutritt beim Glühen statt, so kann etwas metallisches Blei sich ausscheiden. Das Filtrum wird besonders verbrannt; die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, damit erhitzt und geglüht.

Bestimmung des Bleis als chromsaures Bleioxyd. — Das Bleioxyd kann aus seinen neutralen Lösungen vollständig durch neutrales chromsaures Kali niedergeschlagen werden. Enthält die Lösung eine freie Säure, so fügt man essigsaures Natron hinzu, und fällt durch chromsaures Kali. Das chromsaure Bleioxyd wird bei 100° getrocknet gewogen. Nur in wenigen Fällen wird diese Fällung des Bleioxyds mit Vortheil angewandt. Sie hat keine Vorzüge und hat den Nachtheil, dafs wenn man zur Controle in dem chromsauren Bleioxyd die Menge des Bleis bestimmen will, dies mit Schwierigkeiten verbunden ist; denn man kann es nicht leicht in schwefelsaures Bleioxyd und in Schwefelblei verwandeln, und durch Schmelzen mit Cyankalium erhält man nicht die richtige Menge metallisches Blei.

Abscheidung des Bleis durch Chlor. — Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen vollständig auf eine ähnliche Weise wie das Mangan (S. 79) und das Kobalt (S. 127) durch Chlor als Superoxyd (PbO^2) gefällt werden. Enthält die Lösung freie Säure, so wird sie durch kohlensaures Natron gesättigt, man fügt sodann essigsaures Natron hinzu und kocht. Aber auch schon bei etwas niedrigerer Temperatur wird alles Blei als Superoxyd gefällt. Die Verwandlung des Bleioxyds in Superoxyd durch Chlor findet auch vollständig statt, wenn das Bleioxyd nicht ganz in der Flüssigkeit gelöst, sondern als schwefelsaures Bleioxyd oder als Chlorblei darin suspendirt ist. — Es ist diese Abscheidung des Bleis von Rivot, Beudant und Daguin sehr empfohlen worden, um auf diese Weise das Bleioxyd von andern Oxyden zu trennen, welche durch Chlor nicht zu Superoxyden oxydirt werden. Ein Theil des Superoxyds hat sich so fest an die Wände des Glases gesetzt, dafs er nur durch Chlorwasserstoffsäure oder durch schweflichte Säure fortgebracht werden kann; man sättigt diese kleine Menge mit kohlensaurem Natron, fügt etwas essigsaures Natron und Chlorwasser hinzu, kocht, und bringt die kleine Menge des erhaltenen Superoxyds zu der andern auf ein gewogenes Filtrum. Man wäscht darauf mit heifsem Wasser aus, und wägt das Superoxyd bei 100° getrocknet.

Die Menge des erhaltenen Superoxyds zeigt indessen nur annä-

Digitized by Google

bernd die des Bleis an. Es ist bei aller Vorsicht nicht zu vermeiden, dafs in dem erhaltenen Superoxyde eine sehr kleine Spur von Chlorblei und bei Anwesenheit von Schwefelsäure auch gröfsere Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd enthalten sind. Es ist daher zweckmäfsiger, das Superoxyd erst durch Erhitzen in Bleioxyd, und dieses durch Behandeln mit Schwefel und Wasserstoff in Schwefelblei zu verwandeln. Dadurch wird das eingemengte schwefelsaure Bleioxyd vollständig in Schwefelblei verwandelt; das Chlorblei, von dem übrigens nur Spuren im Superoxyd vorhanden sind, freilich nur zum Theil. — Gar nicht anwendbar ist aber die Methode der Bestimmung des Bleioxyds als Superoxyd, wenn in der Lösung noch andere Metalloxyde enthalten sind, von denen dasselbe getrennt werden soll. Das Bleisuperoxyd scheidet sich mit gröfseren oder geringeren Mengen von diesen Oxyden verbunden ab.

Bestimmung des Bleis durch Schmelzen seiner Verbindungen mit Cyankalium. — Aus den meisten Bleiverbindungen läfst sich durch Schmelzen mit Cyankalium das Blei so reduciren, dafs es mit Genauigkeit gewogen werden kann. Man schmelzt die Bleiverbindung mit dem vier- bis fünffachen Gewicht von käuflichem Cyankalium in einem kleinen bedeckten Porcellantiegel mit guter Glasur über einer einfachen Lampe. Nach dem Erkalten übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, worin sie sich bis auf die reducirten Bleikugeln auflöst. Man giefst die Lösung sobald wie möglich vom reducirten Blei ab, wäscht dieses zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit concentrirtem Alkohol ab, worauf man das Gewicht bestimmt. Bisweilen bekommt man das reducirte Blei als eine einzige Kugel, häufiger in mehreren Kugeln und zum Theil als Pulver. Man kann auf diese Weise Bleioxyd, schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd wie auch Schwefelblei und viele andere Bleiverbindungen reduciren. Das Schwefelblei indessen wird gewöhnlich nicht ganz vollkommen durch ein einmaliges Schmelzen mit Cyankalium reducirt. Man mufs das Schmelzen wiederholen.

Läfst man die geschmolzene Masse lange mit Wasser in Berührung, ohne das Blei daraus zu entfernen, so können sich Spuren von Blei auflösen *).

*) Bei diesen Reductionen vermittelst Cyankaliums wird man oft dadurch in Verlegenheit gesetzt, dafs beim Schmelzen die Glasur des Porcellantiegels ziemlich stark angegriffen wird. Es lösen sich Stückchen der Tiegelmasse ab, die man nicht vollkommen von dem reducirten Metalle trennen kann. In diesem Falle erhält man indessen immer noch ein gutes Resultat, wenn man auf folgende Weise verfährt: Der Porcellantiegel wird gewogen; nach dem Versuche sammelt man die Kügelchen oder das Pulver des reducirten Metalls mit den abgelösten Theilchen der Tiegelmasse auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es nach dem Auswaschen bei 100°, und zieht von dem Gewichte den Gewichtsverlust des getrockneten Tiegels ab.

Digitized by Google

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Dieselben werden durch schwaches Glühen in Bleioxyd verwandelt, und der fortgegangene Sauerstoff aus dem Gewichtsverlust gefunden, wenn sie vorher gut getrocknet waren.

Am sichersten aber findet man den Sauerstoff auf maafsanalytischem Wege, wenn man die Superoxyde des Bleis wie die des Mangans mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und das sich entbindende Chlor in eine Jodkaliumlösung leitet (S. 80).

Die Verbindungen des Bleisuperoxyds mit dem Bleioxyd zerlegt man durch verdünnte Salpetersäure, welche das Bleioxyd auflöst und das Superoxyd ungelöst zurückläfst. Nach dem Auswaschen fällt man das gelöste Oxyd durch kohlensaures Ammoniak; das Superoxyd wägt man entweder auf einem gewogenen Filtrum, oder verwandelt es durch schwaches Glühen in Bleioxyd.

Trennung des Bleis vom Cadmium. — Die Trennung der Oxyde beider Metalle geschieht aus der Lösung in Salpetersäure oder einer andern Säure durch Schwefelsäure mit einem sehr geringen Zusatz von Alkohol. Aus der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den Alkohol, und fällt das Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff oder durch kohlensaures Kali.

Die Trennung gelingt nicht, wenn man aus der Lösung beider Oxyde nach Hinzufügung von essigsaurem Natron das Blei durch Chlor als Superoxyd fällt. Das gefällte Superoxyd enthält immer eine nicht unbedeutende Menge von Cadmiumoxyd.

Besser gelingt die Trennung durch kohlensaure Baryterde, durch welche das Cadmiumoxyd, nicht aber das Bleioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird.

Die Trennung der Oxyde wird auch durch Cyankalium bewirkt. Die verdünnte Lösung wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, worauf man Cyankalium hinzufügt, darauf gelinde erwärmt und filtrirt. Es wird das Blei als kohlensaures Bleioxyd gefällt, das aber, da es immer alkalihaltig ist, in Salpetersäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden mufs. Aus der Lösung kann das Cadmium durch Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium gefällt werden, oder man erhitzt sie mit Chlorwasserstoffsäure und fällt das Cadmiumoxyd mit kohlensaurem Kali.

Trennung des Bleis vom Nickel und Kobalt. — Sie geschieht durch Schwefelwasserstoffgas, das man durch die sauer gemachte verdünnte Lösung leitet. Ist die Lösung nicht sauer, so wird sie mit verdünnter Salpetersäure, nicht mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt, weil durch diese, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist, ein Niederschlag von Chlorblei entstehen könnte, das, wenn es sich ausgeschieden hat, schwer durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Schwefelblei wird

Digitized by Google

mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, und nach dem Trocknen mit etwas Schwefel in Wasserstoff geglüht (S. 154). Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Kobalt am besten durch Schwefelammonium, und das Nickel durch essigsaures Alkali und Schwefelwasserstoff (S. 138).

Die Trennung des Bleis von den Oxyden des Kobalts und Nickels kann auch sehr gut durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol ausgeführt werden, auf dieselbe Weise, wie Cadmium von Blei getrennt wird.

Trennung des Bleis vom Zink. — Sie kann ebenfalls durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure mit einem kleinen Zusatz von Alkohol bewirkt werden, wie die vom Kobalt und Nickel, nur mufs im ersten Falle die Lösung nicht durch zu wenig Salpetersäure sauer gemacht sein, um eine theilweise Fällung von Schwefelzink zu verhüten.

Die Trennung kann auch durch Cyankalium ausgeführt werden, wie die des Bleis vom Cadmium (S. 158).

Die Trennung gelingt nur unvollkommen auf die Weise, dafs man das Bleioxyd durch essigsaures Natron und Chlor als braunes Superoxyd ausscheidet. Dasselbe enthält nach dem Auswaschen Zinkoxyd, obgleich geringere Mengen als es Cadmiumoxyd enthält, wenn dieses vom Blei auf gleiche Weise geschieden wird.

Trennung des Bleis vom Eisen. — Sie geschieht durch Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung, wobei zu berücksichtigen ist, dafs, wenn Bleioxyd und Eisenoxyd auf diese Weise geschieden werden, letzteres dabei in Eisenoxydul verwandelt wird.

Die Trennung gelingt sehr gut durch Kochen mit essigsaurem Natron (S. 97), und auch durch kohlensaure Baryterde, deren Anwendung aber zeitraubender ist.

Trennung des Bleis vom Mangan und der Magnesia. — Aufser durch Schwefelwasserstoff können das Manganoxydul und die Magnesia wie das Cadmium (S. 158) durch Schwefelsäure mit einem kleinen Zusatz von Alkohol vom Bleioxyd getrennt werden.

Trennung des Bleis von der Thonerde. — Sie wird durch Schwefelwasserstoff so wie durch kohlensaure Baryterde ausgeführt, könnte aber auch durch Kochen mit essigsaurem Natron bewirkt werden (S. 53).

Trennung des Bleis von der Kalkerde und Strontianerde. — Sie wird durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen bewirkt.

Trennung des Bleis von der Baryterde. — Sie geschieht in Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Sind indessen beide als schwefelsaure Salze zu untersuchen, so verfährt man so wie bei der Tren-

Digitized by Google

nung der schwefelsauren Strontianerde von der schwefelsauren Baryterde (S. 31), nur mit dem Unterschiede, dafs man zur Trennung nur kohlensaures Ammoniak, oder die Bicarbonate von Kali und Natron anwenden darf, nicht aber die einfach-kohlensauren Alkalien; auch kann man daher sich nicht des Verfahrens bedienen, die schwefelsauren Verbindungen kochend mit einem Gemenge von schwefelsaurem und von kohlensaurem Alkali zu zersetzen, da beim Kochen die kohlensauren Alkalien etwas Bleioxyd auflösen. — In Lösungen fällt man Bleioxyd und Baryterde durch ein Gemenge von schwefelsaurem und von kohlensaurem Ammoniak, und verfährt so, wie es S. 32 bei der Trennung der Strontianerde von der Baryterde angeführt ist.

Trennung des Bleis von den Alkalien. — Zweckmäfsig geschieht sie durch Schwefelwasserstoff; man kann sie indessen auch durch Schwefelsäure und etwas Alkohol oder durch kohlensaures Ammoniak bewirken.

XXVI. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths als basisches Chlorwismuth. — Die zweckmäfsigste und genauste Bestimmung des Wismuths ist, es als basisches Chlorwismuth ($Bi\,Cl^3 + 2BiO^3 + HO$) zu fällen. Dasselbe ist in Wasser und in verdünnten Säuren ganz unlöslich, und man kann das Wismuth als solches so vollständig ausfällen, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht die geringsten Spuren davon zu entdecken sind.

Zu dieser Scheidung braucht man nur die Lösung des Wismuths in Salpetersäure mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder besser mit Chlorammonium zu versetzen, und das Ganze mit sehr vielem Wasser zu verdünnen. Je mehr freie Säure die Lösung enthält, desto gröfser mufs die Menge des Wassers sein, um das Wismuth als basisches Chlorwismuth auszuscheiden; man kann daher die Menge des hinzuzusetzenden Wassers nicht vorher bestimmen, und es ist deshalb nöthig, den Niederschlag sich vollständig absetzen zu lassen, dann einen Theil der klaren Flüssigkeit abzugiefsen und diese mit einer neuen Menge von Wasser zu versetzen. Entsteht dadurch eine neue Trübung, so war bei der ersten Fällung nicht die hinreichende Menge Wasser angewandt.

Um daher eine zu grofse Menge von Wasser zu vermeiden, mufs man die zu untersuchende Wismuthverbindung in einer nicht zu grofsen Menge von Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure oder von Königswasser lösen. Ist eine Wismuthlösung sehr verdünnt, und dabei nicht trübe, so ist jedenfalls eine sehr grofse Menge von freier Säure vorhanden, und diese mufs durch vorsichtiges Abdampfen gröfs-

Digitized by Google

tentheils entfernt werden. Besteht die freie Säure nur aus Salpetersäure, so hat man dabei keinen Verlust zu befürchten; enthielt die Lösung aber Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser, so kann beim nicht vorsichtigen Abdampfen der freien Säure auch etwas Chlorwismuth verflüchtigt werden. Das Chlorwismuth fängt indessen erst dann an sich zu verflüchtigen, wenn von der Lösung der gröfste Theil der Chlorwasserstoffsäure abgedampft ist.

Wenn man indessen das Wismuth in einer sehr sauren Lösung bestimmen und das Zusetzen einer überaus grofsen Menge von Wasser vermeiden will, so kann man durch Ammoniak die Säure so abstumpfen, dafs die Lösung nur noch sehr schwach sauer ist, und dann nach Zusetzen von Chlorammonium mit Wasser verdünnen.

Der Niederschlag des basischen Chlorwismuths mufs auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und so lange mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, zu dem eine sehr kleine Menge von Chlorwasserstoffsäure gesetzt ist (weil durch reines Wasser dem Niederschlag etwas Chlor entzogen werden kann) ausgewaschen werden, bis das Waschwasser beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst.

Man kann aus dem Gewicht des bei 100° getrockneten basischen Chlorwismuths die Menge des Wismuths berechnen.

Enthält die Wismuthlösung Schwefelsäure, und hat man das Wismuth als basisches Chlorwismuth abgeschieden, so enthält der Niederschlag eine wiewohl sehr geringe Menge von Schwefelsäure als basisch schwefelsaures Wismuthoxyd. Die Menge desselben ist aber so gering, dafs sie kaum einen Einflufs auf die Richtigkeit des Resultats haben kann, zumal das Atomgewicht des basischen Chlorwismuths von dem des schwefelsauren Wismuthoxyds nicht sehr verschieden ist. Uebrigens kann man leicht die Menge des Wismuths im basischen Chlorwismuth durch Schmelzen mit Cyankalium auf die S. 164 angeführte Weise bestimmen. — Es ist nicht möglich, die Menge des Wismuths im basischen Chlorwismuth durch Reduction vermittelst Wasserstoff in dem S. 77 abgebildeten Apparate zu bestimmen. Es verflüchtigt sich hierbei eine grofse Menge von Chlorwismuth.

Eben so ist Phosphorsäure im basischen Chlorwismuth, wenn diese Säure in der Wismuthlösung enthalten war.

Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth ist besonders bei der Trennung des Wismuths von anderen Metallen vortheilhaft.

Bestimmung des Wismuths als Wismuthoxyd. — Gewöhnlich fällt man das Wismuthoxyd aus seiner Lösung durch kohlensaures Ammoniak; das Wismuthoxyd wird indessen durch dieses Reagens nicht ganz vollständig gefällt. Kohlensaures Kali fällt das Wis-

muth wie kohlensaures Ammoniak; bei Anwendung von kohlensaurem Natron bleibt etwas mehr Wismuth gelöst. Aber das durch kohlensaures Kali oder Natron gefällte Wismuthoxyd enthält nach dem Auswaschen Spuren von Alkali.

Es ist bei diesen Fällungen gleichgültig, ob das Wismuth in einer klaren verdünnten sauren Lösung, oder in einer durch Verdünnung mit Wasser milchicht gewordenen enthalten ist.

Anfangs lösen die kohlensauren Alkalien viel vom Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich das Wismuthoxyd bis auf sehr geringe Spuren abgesondert, welche in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten sind.

Der Niederschlag läfst sich gut auswaschen. Er wird nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel bis zur dunklen Rothglühhitze geglüht. Es ist ganz unnöthig, die Temperatur bis zum Schmelzen des Oxyds zu steigern. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage und verbrennt es vorher für sich; die Asche wird mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, getrocknet und dann geglüht.

Um zu sehen, ob das geglühte Wismuthoxyd rein ist, kann man dasselbe in metallisches Wismuth verwandeln. Dies geschieht mit der gröfsten Leichtigkeit durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas in demselben Porcellantiegel, in welchem das Oxyd geglüht ist. Man bedient sich dazu des S. 77 abgebildeten Apparates.

Ein fernerer Uebelstand bei der Fällung des Wismuthoxyds durch kohlensaure Alkalien ist, dafs der Niederschlag, auch wenn er mit einem Ueberschufs des Fällungsmittels erhitzt wird, immer basisches Chlorwismuth enthält, wenn in der Lösung Chlorwasserstoffsäure vorhanden war. Nur durch längeres Erhitzen mit Kalihydrat kann dem Wismuthoxyde das Chlor fast ganz entzogen werden. Wenn ein chlorhaltiger Niederschlag des Wismuthoxyds nach dem Trocknen bis zum Glühen erhitzt wird, so sublimirt sich ein Theil des Chlorwismuths, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält. Wegen des angeführten Uebelstandes ist die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth unbedingt vorzuziehen.

Ist das Wismuthoxyd in einer salpetersauren Lösung enthalten, so wird sie abgedampft, und der Rückstand geglüht, wobei Wismuthoxyd zurückbleibt.

Bestimmung des Wismuths als Schwefelwismuth. — Von den meisten Oxyden pflegt man das Wismuth durch Schwefelwasserstoff zu trennen, und als Schwefelwismuth zu fällen. Eine sehr saure Lösung mufs mit Wasser verdünnt werden, wenn sie mit Schwefelwasserstoff behandelt werden soll; doch da sie durch die Verdünnung milchicht werden kann, so ist es zweckmäfsiger, die saure Lö-

Digitized by Google

sung gleich mit einer grofsen Menge von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen.

Das Schwefelwismuth gehört zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen, die sich beim Trocknen und beim Erhitzen bis zu 100° nicht verändern und oxydiren. Es scheint indessen etwas Wasser zu enthalten, aber nicht mehr als 0,5 bis 0,6 Proc., welches erst bei 200° entweicht. Indessen wohl nur in seltenen Fällen kann man von der Reinheit des gefällten Schwefelwismuths so überzeugt sein, dafs man aus dem Gewicht desselben die Menge des Wismuths berechnen kann. Fast immer enthält es zu viel Schwefel, besonders wenn man es aus ziemlich sauren salpetersauren Lösungen gefällt hat. Die Salpetersäure, selbst bei ziemlich starker Verdünnung, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Schwefelwismuth an, und dasselbe ist eins von den aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbaren Schwefelmetallen, welche leicht durch oxydirende Säuren zersetzt werden. Man darf deshalb das gefällte Schwefelwismuth nur dann filtriren, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht.

Man mufs daher in dem erhaltenen Schwefelwismuth die Menge des Wismuths bestimmen. Es kann dies nicht dadurch geschehen, dafs man das Schwefelwismuth, wie andere Schwefelmetalle, in Wasserstoff glüht. Das Schwefelwismuth wird durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur zu metallischem Wismuth reducirt, aber so langsam, dafs man auf diese Weise nicht die Menge des Metalls bestimmen kann.

Gewöhnlich behandelt man das Schwefelwismuth mit Salpetersäure, und fällt aus der salpetersauren Lösung das Wismuthoxyd nach einer der oben erwähnten Methoden.

Auf eine leichtere Weise verwandelt man das Schwefelwismuth in Wismuthoxyd, wenn man es im lufttrocknen Zustand in einem kleinen Porcellantiegel mit etwas starker Salpetersäure betröpfelt, und dadurch oxydirt. Das Filtrum wird vorher vorsichtig verbrannt. Man erhitzt, bis das Ganze trocken geworden ist, glüht erst vorsichtig über einer einfachen Lampe, und dann über einem kleinen Gebläse. Die Schwefelsäure wird dadurch gänzlich verflüchtigt, und das Wismuthoxyd bleibt im geschmolzenen Zustand zurück. Man mufs sich hüten, die Schwefelsäure durch Hinzufügung von kohlensaurem Ammoniak während des Glühens leichter verjagen zu wollen; es wird dadurch Wismuthoxyd reducirt.

Man bestimmt im Schwefelwismuth die Menge des Wismuths auch sehr leicht durch Schmelzen mit Cyankalium, wie dies weiter unten erörtert wird.

Das Wismuthoxyd kann auch durch Schwefelammonium in alkalisch gemachten Lösungen in Schwefelwismuth verwandelt werden, das

Digitized by Google

in Schwefelammonium nicht löslich ist. Wenn auch durch die Uebersättigung mit Ammoniak oder einem andern Alkali das Wismuthoxyd schon gefällt wird, so wird dasselbe doch vollständig durch Schwefelammonium in Schwefelwismuth verwandelt. Man bestimmt in diesem das Wismuth wie in dem aus sauren Lösungen gefällten Schwefelwismuth.

Bestimmung des Wismuths durch Schmelzen seiner Verbindungen mit Cyankalium. — Diese Reduction wird ganz auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die des Bleioxyds und seiner Verbindungen mit Cyankalium (S. 157). Man erhält aus dem Wismuthoxyde das Metall gewöhnlich als eine grofse zusammengeschmolzene Kugel, und nur eine sehr geringe Menge als pulverförmiges schwarzes Wismuth. Wenn die Glasur des Tiegels angegriffen ist, so verfährt man so wie es S. 157 erwähnt ist. Bei der Reduction des basischen Chlorwismuths erhält man eben so genaue Resultate, wie bei der Reduction des Wismuthoxyds. Diese Reduction ist besonders anzurathen, wenn das basische Chlorwismuth aus Lösungen gefällt ist, die Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten. Das Schwefelwismuth erfordert zur Reduction ein längeres Schmelzen bei stärkerer Hitze als die oxydirten Verbindungen des Wismuths. Schmelzt man zu kurze Zeit und bei schwächerer Hitze, so erhält man neben einem Metallregulus ein schwarzes Pulver, das aus metallischem Wismuth und Schwefelwismuth besteht und welches man durch nochmaliges Schmelzen mit Cyankalium vollständig in Wismuth verwandelt. Bei längerem Schmelzen aber vereinigt sich gewöhnlich alles zu einem grofsen metallischen Korne und man erhält fast kein schwarzes Pulver. Nachdem man Wasser auf die geschmolzene Masse gegossen hat, giefst man die Lösung möglichst schnell von dem reducirten Wismuth ab, wäscht es mit verdünntem und endlich mit concentrirtem Alkohol ab und wägt es nach dem Trocknen. Beim Schmelzen des Cyankaliums mit Schwefelwismuth findet ein Sprützen statt, weshalb man einen concaven Porcellandeckel anwenden mufs.

Trennung des Wismuths vom Blei. — Dieselbe kann nicht durch Kalihydrat bewirkt werden. Selbst wenn man die Oxyde längere Zeit mit einem Ueberschufs von Kalihydrat kocht, so enthält das Wismuthoxyd eine bedeutende Menge von Bleioxyd, das durch ein erneutes Kochen mit Kalilösung nicht aufgelöst werden kann.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleis kann das Wismuth von demselben nicht als basisches Chlorwismuth geschieden werden. Eine zweckmäfsige Trennung beider Metalle ist folgende: sind die Oxyde beider Metalle in einer verdünnten sauren Lösung enthalten, so wird dieselbe durch Abdampfen zu einem geringeren Volum gebracht und so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, dafs alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird, das Bleioxyd aber zum Theil als Chlor-

Digitized by Google

blei abgeschieden wird. Man kann die Menge der hinzuzufügenden Chlorwasserstoffsäure am besten auf die Weise bestimmen, dafs man nach dem Zusetzen derselben das Ganze sich absetzen läfst, eine geringe Menge der klaren Flüssigkeit abgiefst und mit Wasser prüft. Trübt sie sich schon nach dem Zusetzen der ersten Tropfen Wasser, so mufs man noch etwas mehr Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, bis erst durch etwas mehr Wasser eine bleibende Trübung erfolgt; die geprüften Flüssigkeiten werden zu dem Ganzen hinzugefügt und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren einige Zeit stehen, damit das Chlorblei sich in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln kann, fügt dann etwas Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8) hinzu, rührt gut um, und läfst alles längere Zeit stehen, damit das schwefelsaure Bleioxyd sich gut absetzt. Dasselbe wird filtrirt und zuerst mit Alkohol, zu welchem eine sehr geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt ist, und darauf mit reinem Wasser ausgewaschen. Es wird auf die S. 155 angegebene Weise seinem Gewichte nach bestimmt. — Von der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit braucht man nicht den Alkohol abzudunsten; man versetzt sie mit einer grofsen Menge Wasser und fällt dadurch das Wismuth als basisches Chlorwismuth. Da dasselbe in diesem Falle eine geringe Menge von Schwefelsäure enthält, so bestimmt man darin die Menge des Wismuths durch Schmelzen mit Cyankalium (S. 164).

Diese Methode der Trennung giebt genaue Resultate. Man mufs sich hüten, eine zu grofse und unnöthige Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, durch welche etwas schwefelsaures Bleioxyd aufgelöst werden könnte.

Eine andere Methode der Trennung, die beiden Metalle als Chloride durch wasserfreien Alkohol zu scheiden, giebt nicht so gute Resultate. Nach dieser löst man die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und deren Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Lösung setzt man etwas mehr Chlorwasserstoffsäure, als nöthig ist, um die Oxyde vollständig in Chlormetalle zu verwandeln. Dann fügt man wasserfreien Alkohol hinzu, wodurch Chlorblei ungelöst sich abscheidet und Chlorwismuth aufgelöst wird. Das Chlorblei läfst man sich vollständig setzen, wäscht es auf einem gewogenen Filtrum mit wasserfreiem Alkohol aus, und trocknet es bei 100°. Zu der alkoholischen Lösung des Chlorwismuths fügt man viel Wasser, um das Wismuth als basisches Chlorwismuth zu fällen. — Das abgeschiedene Chlorblei kann leicht etwas Chlorwismuth enthalten. Statt des wasserfreien Alkohols darf man nicht ätherhaltigen

Digitized by Google

Alkohol anwenden, weil in diesem das Chlorblei nicht so unlöslich zu sein scheint, als in wasserfreiem Alkohol und als selbst in einem Alkohol vom spec. Gew. 0,8.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze vermittelst Alkohol zu trennen, gelingt nicht, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Man kann die Oxyde beider Metalle durch kohlensaure Baryterde trennen. Auch wenn die Lösung Chlorwasserstoffsäure enthält, wird durch kohlensaure Baryterde das Wismuth vollständig gefällt. Dessen ungeachtet giebt die Methode nicht sehr genaue Resultate.

Ullgren empfiehlt folgende Trennung beider Oxyde: Man fällt sie beide aus der Lösung durch kohlensaures Ammoniak, löst die Fällung in Essigsäure auf und stellt in die Lösung ein Stück gewogenes, reines, ausgewalztes metallisches Blei, so dafs dasselbe vollständig von der Flüssigkeit bedeckt wird und dadurch vor dem Zutritt der Luft geschützt ist. Das Gefäfs wird verschlossen, und bleibt einige Stunden stehen. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus. Sobald die Ausscheidung aufgehört hat, wird das auf dem Blei sitzende Wismuth abgespült, der Bleistreifen getrocknet und gewogen. Das Wismuth wird auf ein Filtrum genommen, mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung entweder durch kohlensaures Ammoniak gefällt, oder durch Glühen der trocknen Masse gewonnen. Die Bleilösung wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen. (Der Gewichtsverlust des metallischen Bleis weist nach, wie viel Bleioxyd in die Lösung übergegangen ist.)

Sind Blei und Wismuth in metallischem Zustand zu trennen, so kann die Trennung auf die Weise ausgeführt werden, dafs man über die erhitzte Legirung Chlorgas leitet, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, und Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist aber die angewandte Hitze zu schwach, so wird nicht alles Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, dafs alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; man vermeidet jedoch einen zu grofsen Ueberschufs dieser Säure. Aus dieser Lösung fällt man das Wismuth durch vieles Wasser als basisches Chlorwismuth.

Trennung des Wismuths vom Cadmium. — Die sicherste Trennung ist die, dafs man zu der salpetersauren Lösung beider Oxyde Chlorwasserstoffsäure setzt und viel Wasser hinzufügt, um das Wismuth als basisches Chlorwismuth zu fällen. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist alles Cadmiumoxyd, das durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann.

Digitized by Google

Man trennt durch Cyankalium beide Oxyde, wie man Bleioxyd von Cadmiumoxyd trennt (Fresenius und Haidlen).

Die Trennung könnte vielleicht auch durch Ammoniak bewirkt werden, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuth hingegen nicht.

Trennung des Wismuths vom Nickel und Kobalt. — Die Trennung geschieht in der salpetersauren Lösung leichter und zweckmäfsiger, wenn man das Wismuthoxyd als basisches Chlorwismuth abscheidet, als wenn man durch die saure Lösung Schwefelwasserstoff leitet, und das Wismuth als Schwefelwismuth fällt.

Trennung des Wismuths vom Zink. — Wenn man in der sauren Lösung der Oxyde beider Metalle die Trennung durch Schwefelwasserstoff bewirken will, so mufs die Lösung mit einer hinreichenden Menge einer starken Säure versetzt werden, um eine theilweise Fällung von Schwefelzink zu verhindern. Weit zweckmäfsiger ist es, das Wismuth als basisches Chlorwismuth zu fällen; das Zinkoxyd wird dadurch ganz vollständig geschieden und bleibt in der Lösung.

Die Trennung kann auch durch Cyankalium bewirkt werden, wie die des Bleis vom Cadmium (S. 158) und Zink.

Trennung des Wismuths vom Eisen. — Vom Eisenoxyd kann das Wismuth nicht vollständig geschieden werden, wenn man letzteres als basisches Chlorwismuth fällt; die Trennung mufs daher durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden.

Trennung des Wismuths vom Mangan, den Erden und den Alkalien. — Am zweckmäfsigsten geschieht die Abscheidung des Wismuths von diesen Basen als basisches Chlorwismuth, als welches es indessen von der Thonerde nicht vollständig getrennt wird. Die Scheidung wird in diesem Falle durch Schwefelwasserstoff bewirkt, ein Verfahren, das auch bei der Abscheidung der andern Basen vom Wismuth angewandt werden kann.

XXVII. Uran.

Bestimmung des Urans als Uranoxyd-Oxydul und Uranoxydul. — Das Uranoxyd wird aus seinen Lösungen vollständig durch Ammoniak niedergeschlagen. Der gelbe Niederschlag, der noch Ammoniak und Wasser enthält, darf nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, weil dann das Waschwasser trübe durchs Filtrum geht, eine gelbliche Milch bildend, sondern mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium. Bei der Fällung verfährt man am besten so, dafs man die kochende Uranlösung schwach mit Ammoniak übersättigt, und heifs filtrirt; das Filtriren und Auswaschen darf nicht unterbrochen werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird der Niederschlag

Digitized by Google

geglüht; er verwandelt sich dadurch unter Verlust von Wasser, Ammoniak und Sauerstoff in Uranoxyd-Oxydul ($UO + \bar{U}O^3$)*). Sicherer ist es aber, das Uranoxyd durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Uranoxydul zu verwandeln. Man bedient sich dazu des S. 77 abgebildeten Apparats. Man mufs stark glühen und besonders darauf sehen, dafs das Oxydul nicht während des Erkaltens Sauerstoff anziehen kann. Ist die Menge des Uranoxyds bedeutend, so ist es oft schwer möglich, die untere Schicht im Tiegel vollständig in Oxydul zu verwandeln. Man mufs dann mehrmal glühen, nachdem man vorher umgerührt hat, oder den Versuch in einer Kugelröhre anstellen, in welcher man durch Schütteln alle Theile des Oxyds in Berührung mit Wasserstoff bringen kann.

Hat man das Oxydul nicht stark geglüht, so kann es sich nach dem gänzlichen Erkalten pyrophorisch an der Luft entzünden.

Ist das Uranoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, und enthält die Lösung keine feuerbeständigen Bestandtheile, so dampft man sie, zuletzt bei sehr gelinder Hitze, ab, glüht den trocknen Rückstand erst schwach, und später unter Wasserstoff stärker. Wird der aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung erhaltene Rückstand plötzlich stark geglüht, so können Spuren von basischem Uranchlorid sich verflüchtigen.

Ist in einer Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, ein feuerbeständiges Alkali, oder eine alkalische Erde enthalten, so wird durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyd viel von dem Alkali und der alkalischen Erde niedergeschlagen. In diesen Uranoxyd-Verbindungen wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxyd-Oxydul verwandelt; sie behalten nach dem Glühen eine braungelbe Farbe. Wie das Uranoxyd von diesen starken Basen getrennt wird, ist weiter unten erörtert.

Fällung des Uranoxyds durch Schwefelammonium. Man kann das Uranoxyd vollständig aus seinen Lösungen in Säuren, auch bei Gegenwart von vielen ammoniakalischen Salzen, durch Schwefelammonium niederschlagen. Aber aus den Lösungen des Urans in kohlensaurem Ammoniak oder in kohlensaurem Kali oder Natron wird dasselbe durch Schwefelammonium nicht gefällt. Der Niederschlag ist schwarz; wendet man einen grofsen Ueberschufs des Schwefelammoniums an, in welchem der Niederschlag nicht löslich ist, so kann er braun und blutroth werden. Der Niederschlag läfst sich gut filtriren und aus-

*) Das Uranoxyd-Oxydul hat zwar nach Péligot nicht immer dieselbe Zusammensetzung, wohl aber nach Rammelsberg, wenn man das Uranoxyd im Platintiegel beim Zutritt der Luft glüht, noch während des Glühens den Tiegel gut bedeckt, und ihn so erkalten läfst.

Digitized by Google

waschen, wenn man zum Auswaschen Wasser anwendet, zu welchem etwas Schwefelammonium und Chlorammonium hinzugefügt ist.

Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag besteht wesentlich aus Uranoxydul und enthält kein Schwefeluran; wenn er durch ein grofses Uebermaafs von Schwefelammonium gefällt ist, so kann er Schwefelammonium enthalten.

Nach dem Trocknen röstet man den Niederschlag, weil er etwas Schwefel enthalten kann, und glüht das Geröstete in einem Strome von Wasserstoffgas in dem S. 77 abgebildeten Apparate, wobei man wie beim Glühen des Uranoxyds eine starke Hitze anwenden mufs. Man erhält dann reines Uranoxydul. Enthielt die Lösung viel Kalisalze oder Salze anderer feuerbeständigen sehr starken Basen, so können Kali oder andere Basen im Niederschlage enthalten sein.

Trennung des Urans vom Wismuth, Blei und Cadmium. — Sie geschieht dadurch, dafs man durch die saure Lösung der Oxyde Schwefelwasserstoff leitet. Aus der von den Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit kann das Uran durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium gefällt werden.

Die Trennung des Uranoxyds von den Oxyden der genannten Metalle, so wie überhaupt von allen Metalloxyden, welche aus ihren Lösungen vollständig durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, kann sehr gut auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt und Schwefelammonium hinzufügt. Alle Oxyde, welche durch Schwefelammonium in Schwefelmetalle verwandelt werden, setzen sich als solche ab, während das in Uranoxydul verwandelte Uranoxyd sich im kohlensauren Ammoniak auflöst. Man läfst die Schwefelmetalle in einem bedeckten Glase sich absetzen, und bringt sie nicht eher auf das Filtrum, als bis das gelöste Uran durch Decantiren mit Wasser, zu welchem man etwas Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak hinzufügt, fast vollständig ausgewaschen ist. Aus der filtrirten Flüssigket wird das kohlensaure Ammoniak durch Erhitzen, das Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, sodann durch Salpetersäure das Uranoxydul in Oxyd verwandelt, und dieses durch Ammoniak gefällt. Das Uranoxyd wird darauf durch Glühen in Uranoxydul verwandelt. — Die Schwefelmetalle werden auf die Weise, wie es beim Schwefel beschrieben ist, oxydirt und dann nach beschriebenen Methoden getrennt.

Trennung des Urans vom Nickel, Kobalt und Zink. — Sie kann durch Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak bewirkt werden, wie die vom Wismuth, Blei und Cadmium, wobei nur zu bemerken ist, dafs sich das Schwefelnickel durch Schwefelammonium nicht gut abscheidet, wenn es nicht mit andern Schwefelmetallen

Digitized by Google

gemengt ist (S. 137). — Die Trennung vom Nickel und Kobalt kann auch durch kohlensaure Baryterde geschehen, und zwar aus chlorwasserstoffsauren Lösungen besser als aus schwefelsauren. — Die Abscheidung des Schwefelzinks hat Schwierigkeiten, da dasselbe sehr leicht beim Filtriren die Poren des Filtrums verstopft. Ist es indessen mit andern Schwefelmetallen gemengt, so ist dies nicht der Fall. Jedenfalls mufs man das Schwefelzink sich gut absetzen lassen.

Nach Ebelmen fällt man entweder die Oxyde mit einfach-kohlensaurem Kali in geringem Ueberschufs, oder auch das Kobalt- und Nickeloxyd gemeinschaftlich mit Uranoxyd durch Kalihydrat, und digerirt den gewaschenen Niederschlag mit zweifach-kohlensaurem Kali, filtrirt, und wäscht in beiden Fällen so lange aus, als noch die Flüssigkeit von Uranoxyd gelblich gefärbt durchs Filtrum geht.

Nach Berzelius kann die Trennung auch auf folgende Weise geschehen: Die Oxyde werden in Salpetersäure oder in Essigsäure gelöst, die Lösung, da sie mehr oder weniger freie Säure enthält, nicht mit neutralem, sondern mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch das Uranoxyd mit Bleioxyd verbunden, gefällt wird. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt (wozu man wohl eine geringe Menge von Alkohol hinzufügen kann) die Uranoxydlösung mit Ammoniak gefällt, oder besser bis zur Trocknifs abgedampft. Aus der vom uransauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure, und die noch gelösten Spuren desselben mit Schwefelwasserstoff, worauf die übrigen Metalloxyde bestimmt werden.

Zweckmäfsiger geschieht die Trennung des Urans vom Nickel, Kobalt und Zink auf die Weise, dafs man die Lösung mit Ammoniak so lange versetzt, als noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und sie nur noch sehr schwach sauer ist. Man fügt dann essigsaures Ammoniak hinzu, und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Nickel, Kobalt und Zink als Schwefelmetalle gefällt werden, während das Uran gelöst bleibt.

Die Methoden von Ebelmen, nach welcher das Uranoxyd auch vom Kali getrennt werden mufs, und die von Berzelius stehen offenbar dieser Trennung, so wie der durch Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak an leichter Ausführung und Genauigkeit nach.

Trennung des Urans vom Eisen. — Die gewöhnliche Trennung geschieht durch kohlensaures Ammoniak. Man nimmt einen Ueberschufs von letzterem, durch welchen mit dem Uranoxyd eine bedeutende Menge vom Eisenoxyd aufgelöst werden kann. Läfst man indessen das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit (24 bis 48 Stunden) stehen, so scheidet sich das gelöste Eisenoxyd als ockergelber Niederschlag ab.

Digitized by Google

Zweckmäfsiger ist folgende Trennung: Aus der Lösung, in welcher keines der beiden Metalle auf einer niedrigeren Oxydationsstufe enthalten sein darf, werden die Oxyde durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag läfst sich besser auswaschen als Uranoxyd allein, besonders wenn viel Eisenoxyd zugegen ist. Nach dem Glühen werden die Oxyde in dem S. 77 beschriebenen Apparate durch Wasserstoff bei starker Hitze so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Das Uran ist dadurch zu Oxydul, das nach starkem Glühen unlöslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist, und das Eisenoxyd zu Metall reducirt. Nach dem Erkalten wird das Gemenge mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch das Eisen aufgelöst wird; das Uranoxydul wird wiederum in Wasserstoff geglüht, und nach dem völligen Erkalten gewogen. In der Lösung wird das Eisen zu Oxyd oxydirt, und durch Ammoniak gefällt.

Aber auch dieser Methode ist in den meisten Fällen die vorzuziehen, die Lösung der Metalle nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak zu behandeln.

Trennung des Urans vom Mangan. — Sie geschieht am zweckmäfsigsten durch Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak.

Trennung des Urans von den Ceroxyden. — Sie geschieht in der schwach sauren Lösung durch schwefelsaures Kali; auch kann sie durch Oxalsäure bewirkt werden.

Trennung des Urans von der Yttererde. — Die Yttererde kommt gemeinschaftlich mit Uranoxyd in mehreren seltenen Mineralien vor. Die Trennung beider gelingt durch Oxalsäure; nur mufs man nach Fällung der Yttererde das Ganze nicht sehr lange stehen lassen, weil sich dann etwas schwerlösliches oxalsaures Uranoxyd absetzen könnte.

Die Trennung der Yttererde vom Uranoxyd durch kohlensaure Baryterde giebt ungenaue Resultate.

Trennung des Urans von der Beryllerde und Thonerde. — Sie geschieht durch Kalihydrat, von der Beryllerde bei gewöhnlicher Temperatur, von der Thonerde beim Erhitzen. Das gefällte Uranoxyd enthält Kali, von dem es, wie weiter unten gezeigt wird, getrennt werden mufs. Ob die Trennung genaue Resultate giebt, ist durch Versuche noch nicht festgestellt.

Von der Thonerde kann das Uranoxyd wie das Eisenoxyd durch kohlensaures Ammoniak geschieden werden.

Trennung des Urans von der Magnesia. — Man fügt zu der Lösung, wenn sie nicht sauer ist, Chlorammonium, bringt sie zum Sieden, übersättigt sie während des Kochens vorsichtig mit Ammoniak, und erhitzt so lange, bis der Geruch von freiem Ammoniak nur schwach noch zu erkennen ist. Das gefällte Uranoxyd wird, wie oben S. 168

Digitized by Google

angegeben ist, behandelt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Das Uranoxyd wird durch starkes Glühen in Wasserstoff in Oxydul verwandelt. Ist man nicht sorgsam bei der Fällung des Uranoxyds gewesen, hat man nicht lange genug die Lösung mit Ammoniak gekocht, so kann das Uranoxyd eine Spur von uransaurer Magnesia enthalten, welche leicht durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nach der Reduction mit Wasserstoff ausgezogen werden kann. Jedenfalls gehört die Magnesia zu den stark basischen Oxyden, die noch durch Ammoniak von dem Uranoxyd getrennt werden können.

Trennung des Urans von der Kalkerde. — Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, und fügt das $1\frac{1}{2}$fache Volum von Alkohol hinzu, wodurch die Kalkerde als schwefelsaure gefällt wird. Man läfst das Ganze längere Zeit stehen, und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, zu dem das $1\frac{1}{2}$fache Volum von Alkohol hinzugefügt ist. Nach Verdampfen des Alkohols wird das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt oder auch durch Abdampfen erhalten.

Ist die Lösung der Kalkerde und des Uranoxyds sauer, so wird der Ueberschufs der Säure vor dem Fällen vermittelst Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt.

Nach Ebelmen kann die Trennung auf die Weise bewirkt werden, dafs man die Lösung der Oxyde in Chlorwasserstoffsäure bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in Wasserstoff glüht. Aus der geglühten und erkalteten Masse löst Wasser Chlorcalcium auf, während Uranoxydul zurückbleibt. Der Versuch gelingt indessen nur, wenn man die Verbindung des Uranoxyds mit der Kalkerde mit Chlorammonium mengt und das Gemenge in Wasserstoffgas glüht, wobei man sich des S. 77 abgebildeten Apparates bedient. Glüht man das Gemenge der Verbindung mit Chlorammonium stark beim Zutritt der Luft, so verflüchtigt sich etwas basisches Uranchlorid, was in einer Atmosphäre von Wasserstoff nicht stattfindet, jedoch darf man auch in diesem Falle das Gemenge plötzlich nicht sehr stark erhitzen.

Trennung des Urans von der Strontianerde. — Diese geschieht vollkommen, so wie die Trennung von der Kalkerde, nur wendet man zur Fällung der schwefelsauren Strontianerde einen verdünnteren Alkohol an. Man fügt zur Lösung nur das halbe Volum von Alkohol, und läfst das Ganze längere Zeit stehen.

Trennung des Urans von der Baryterde. — Die Trennung geschieht durch Schwefelsäure. Die geglühte Verbindung des Uranoxyds mit der Baryterde kann auf ähnliche Weise zerlegt werden, wie die mit der Kalkerde.

Trennung des Urans von den Alkalien. — Von diesen kann man das Uranoxyd nicht durch Ammoniak trennen, das man im Ueber-

Digitized by Google

schufs hinzufügt; es wird dadurch nur der Ueberschufs von Alkali vom uransauren Alkali geschieden. Das uransaure Alkali, das nach dem Glühen eine hellgelbe Farbe hat, wird nach dem Mengen mit Chlorammonium in Wasserstoffgas vorsichtig geglüht. Glüht man plötzlich das Gemenge stark, so verflüchtigt sich etwas Uran als basisches Uranchlorid und auch etwas des alkalischen Chlormetalles, was nicht der Fall ist, wenn man nicht eine zu starke Hitze anwendet. Aus der geglühten Masse wird durch Wasser das Alkali vollständig als Chlormetall ausgezogen; das ungelöste Uranoxydul enthält kein Alkali.

Die Trennung wird auch auf die Weise stattfinden können, dafs man in der möglichst neutralen oder mit Ammoniak neutralisirten Lösung das Uran mit Schwefelammonium fällt, und in der abfiltrirten Lösung die Alkalien bestimmt.

XXVIII. Kupfer.

Bestimmung des Kupfers als Schwefelkupfer. — Die zweckmäfsigste Bestimmung des Kupferoxyds in seinen Lösungen, dieselben mögen neutral oder sauer sein, ist die, dafs man dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer fällt. Das gefällte Schwefelkupfer setzt sich bald ab, und kann schnell filtrirt werden, nur mufs man darauf sehen, dafs die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Das Auswaschen des Niederschlags, das in kurzer Zeit vollendet sein kann, geschieht mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoffwasser. Das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags darf nicht unterbrochen werden.

Das feuchte Schwefelkupfer oxydirt sich sehr leicht an der Luft, und es ist daher nicht möglich, aus dem Gewicht des getrockneten Niederschlags das des Kupfers zu berechnen. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filtrum, und glüht den Niederschlag mit der Asche nach Zusatz von etwas Schwefelpulver in Wasserstoff in dem S. 77 abgebildeten Apparate. Man erhält das Schwefelkupfer Cu^2S *).

Das Schwefelkupfer wird auch aus neutralen und ammoniakalischen Lösungen durch Schwefelammonium gefällt. Es ist indessen vorzuziehen, das Kupfer aus angesäuerten Lösungen durch Schwefelwasserstoff zu fällen, weil besonders bei Gegenwart von gewissen Schwefelmetallen, die in Schwefelammonium löslich sind, das Schwefelkupfer nicht unlöslich in einem Ueberschufs von Schwefelammonium ist. Wenn diese Substanzen indessen fehlen, so ist das Schwefelkupfer in Schwefel-

*) Sonst bestimmte man den Kupfergehalt in dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelkupfer, indem man dasselbe so wie auch die Asche des Filtrums durch Salpetersäure oder durch Königswasser oxydirte, und aus der oxydirten Lösung das Kupfer durch Kalihydrat fällte.

Digitized by Google

ammonium unlöslich. Das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelkupfer wird auf dieselbe Weise behandelt, wie das durch Schwefelwasserstoff gefällte.

In einer Menge von festen Verbindungen des Kupfers kann man den Kupfergehalt leicht bestimmen, wenn man sie mit Schwefelpulver gemengt in Wasserstoff glüht. Sie werden dadurch alle in das Schwefelkupfer $Cu^2 S$ verwandelt. Auf diese Weise kann der Kupfergehalt bestimmt werden in allen Oxyden des Kupfers, in den Verbindungen des Kupferoxyds mit Schwefelsäure, Kohlensäure und andern flüchtigen Säuren. Die Kupferoxydsalze müssen zuvor von ihrem Wassergehalt durch Erhitzen befreit werden. Die salpetersauren Verbindungen müssen vorher geglüht sein. Man erhält auf diese Weise die genauesten Resultate. Nur Chlor (so wie Brom und Jod) darf in der zu untersuchenden Verbindung nicht enthalten sein; das Kupferchlorür widersteht der Zersetzung durch Schwefel und bildet eine Verbindung mit Schwefelkupfer, die auch durch Erhitzen in Wasserstoff nicht zersetzt wird.

Man hat vorgeschlagen, das Kupferoxyd aus seinen Lösungen statt durch Schwefelwasserstoff durch Kochen mit einer Lösung von unterschweflichtsaurem Natron als Schwefelkupfer zu fällen. Da aber bei einem bedeutenden Uebermaafs von unterschweflichtsaurem Natron durch Kochen gar kein Schwefelkupfer gefällt wird, weil das Kupfer ein Doppelsalz mit dem unterschweflichtsauren Natron bildet, so ist die Anwendung desselben zu verwerfen.

Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd. — Die gewöhnlichste Methode, das Kupferoxyd in seinen Lösungen zu bestimmen, ist, es durch Kali- oder Natronhydrat zu fällen. Die Kupferlösung wird in einer Porcellan- oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht und dann mit der Lösung des Alkalihydrats in einem kleinen Ueberschufs versetzt, wodurch das Kupferoxyd als ein braunschwarzer Niederschlag gefällt wird. Dasselbe ist schwer auszuwaschen; das Auswaschen mufs mit heifsem Wasser geschehen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was in einem Platintiegel geschehen kann, in welchem auch zuvor das Filtrum verbrannt ist. Wendet man beim Glühen eine sehr starke Hitze an, so verliert das Oxyd Sauerstoff, und verwandelt sich zum Theil in Kupferoxydul, das, wenn die Menge nicht bedeutend ist, beim schwächeren Glühen beim vollständigen Zutritt der Luft sich wieder zu Oxyd oxydiren kann. Das Kupferoxyd zieht leichter als andere ähnliche Oxyde Wasser aus der Luft an, und mufs daher beim Wägen gegen Feuchtigkeit geschützt werden.

Wendet man bei der Fällung des Kupferoxyds einen grofsen Ueberschufs von Alkalihydrat an, so bleibt etwas Kupferoxyd auch beim

Digitized by Google

Kochen gelöst. Kleine Mengen von Kupferoxyd können durch grofse Mengen von Alkalihydrat gar nicht gefällt werden (Th. I, S. 307).

Bei genauen Untersuchungen mufs das geglühte Kupferoxyd nach dem Wägen mit heifsem Wasser ausgezogen werden, welches aus demselben oft eine sehr geringe Menge von Alkali ausziehen kann. Es wird darauf wiederum getrocknet, geglüht und gewogen.

Das Verfahren, das Kupferoxyd aus seinen Lösungen durch Alkalihydrat zu fällen, giebt nicht so genaue Resultate, und ist umständlicher, als die Bestimmung des Kupfers als Schwefelkupfer.

Das Kupferoxyd kann aus seinen Lösungen nicht so vollständig durch kohlensaures Kali und Natron gefällt werden, als durch Alkalihydrat. Es bleibt bei der Fällung etwas Kupferoxyd gelöst, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand gelinde geglüht wird.

Ist das Kupferoxyd, mit Salpetersäure verbunden, in einer Lösung enthalten, und finden sich in derselben keine andere feuerbeständige Substanzen, so braucht man nur das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen, und die trockne Masse zu glühen; es bleibt dann Kupferoxyd zurück, dessen Gewicht man bestimmt. Enthält eine Kupferlösung organische Substanzen, so wird sie bis zur Trocknifs abgedampft, und beim Zutritt der Luft geglüht, bis die Kohle der organischen Substanz so vollständig wie möglich oxydirt, und reines Kupferoxyd zurückgeblieben ist. Der Sicherheit wegen, befeuchtet man das erhaltene Kupferoxyd mit Salpetersäure, erhitzt und glüht. Zur Controle kann man das Kupferoxyd in Wasserstoff glühen, und es als metallisches Kupfer wägen.

Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür. — Die Fällung des Kupfers als Rhodanür, von Rivot zuerst empfohlen, giebt ein sehr gutes Resultat. Die Lösung des Kupfers kann etwas aber nicht zu stark sauer sein. Man fügt zur Lösung schweflichte Säure, und läfst dieselbe entweder bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, oder unterstützt die Einwirkung durch eine gelinde Erwärmung, wodurch die Reduction beschleunigt wird. Man fügt darauf eine Lösung von Rhodankalium so lange hinzu, als noch ein weifser Niederschlag entsteht, welchen man erst nach längerer Zeit filtrirt. Einen Ueberschufs von Rhodankalium mufs man möglichst vermeiden, weil sonst Kupferrhodanür aufgelöst bleibt. Man wägt entweder den bei 100° getrockneten Niederschlag ($Cu^2 + C^2 NS^2$) oder, was besser ist, man glüht ihn nach Verbrennung des Filtrums mit einem Zusatze von Schwefelpulver in Wasserstoffgas, wodurch er sich in Schwefelkupfer $Cu^2 S$ verwandelt. Man erhält zwar nicht ganz so genaue Resultate, wie durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, denn das Kupferrhodanür ist nicht so ganz vollständig unlöslich, wie das Schwefelkupfer; man kann indessen durch Rhodankalium die meisten Oxyde vortrefflich vom Kupfer trennen

und es hat dieses Verfahren noch den grofsen Vortheil, dafs man den unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs vermeidet.

Fällung des Kupfers durch Oxalsäure. — Man kann das Kupfer aus seiner neutralen Lösung durch Oxalsäure fällen, durch welche es eben so vollständig geschieden werden kann, wie durch Alkalihydrat. Man mufs den Niederschlag des oxalsauren Kupferoxyds sich lange absetzen lassen, sonst geht die Lösung nicht völlig klar durchs Filtrum. Man wäscht es mit Wasser aus, das etwas Oxalsäure enthält. Nach dem Trocknen wird es in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es sich in metallisches Kupfer verwandelt; es ist aber sicherer das Kupfer noch in Wasserstoff zu glühen.

Man darf zur Fällung nicht zweifach-oxalsaures Kali anwenden, noch weniger neutrale oxalsaure Alkalien, weil in einem Ueberschufs derselben das oxalsaure Kupferoxyd vollständig gelöst wird. Man kann daher die Bestimmung des Kupferoxyds durch Oxalsäure nur in wenigen Fällen mit Sicherheit anwenden.

Fällung des Kupfers als Kupferjodür. — Es ist oft vorgeschlagen worden, das Kupfer aus seinen Lösungen als Kupferjodür ($Cu^2 J$) zu fällen, um aus der Menge desselben die des Kupfers zu berechnen. Man fügt zu der Kupferoxydlösung schweflichte Säure und dann eine Lösung von Jodkalium. Das Kupfer wird indessen nicht vollständig gefällt, auch ist dasselbe in Jodkalium und in alkalischen Chlormetallen löslich, so dafs man auf diese Weise nicht genaue Resultate erhalten kann.

Bestimmung des Kupfers durch Kupfer. — Wie man die Menge des Eisenoxyds in einer Lösung durch metallisches Kupfer bestimmen kann (S. 98), so kann auch die des Kupfers in Kupferoxydsalzen auf gleiche Weise gefunden werden, indem das Kupferoxyd in Oxydul verwandelt wird, wobei eben so viel Kupfer von dem hinzugesetzten metallischen Kupfer aufgelöst wird, als in dem Kupferoxyd enthalten ist.

Level hat diese Methode von Fuchs in etwas verändert. Nach ihm wird die Lösung des Kupferoxyds mit Ammoniak übersättigt. Man giefst die klare Lösung in eine Flasche, welche mit einem breiten Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, verdünnt sie mit kochendem Wasser, so dafs sie den ganzen Raum der Flasche einnimmt, bringt ein gewogenes Kupferblech hinein und verschliefst. Man setzt sie so lange bei Seite, bis die blaue Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, nimmt dann das Kupferblech heraus und bestimmt seinen Gewichtsverlust, der dem Kupfergehalte der zu untersuchenden Flüssigkeit entspricht. Diese veränderte Methode hat den grofsen Vortheil, dafs man sie bei den Kupferoxydsalzen aller Säuren, auch der Salpetersäure, und natürlich auch, wenn sie freie Säure enthalten, anwenden

Digitized by Google

kann, was bei der ursprünglichen Methode von Fuchs nicht der Fall ist. Dahingegen hat sie den Nachtheil, dafs sie sehr lange dauert. Enthält die Flüssigkeit ungefähr 1 Grm. Kupferoxyd und wendet man ein Kupferblech von 4 bis 5 Grm. an, so ist der Versuch erst in ungefähr vier Tagen beendet. Die Menge des hinzugefügten Ammoniaks mufs hinreichend sein, um das sich bildende Oxydulsalz aufgelöst zu erhalten. Versuche indessen haben ergeben, dafs die Resultate dieser Methode gewöhnlich nicht genau sind, und eine gröfsere Menge von Kupfer angeben, als wirklich vorhanden ist.

Ausscheidung des Kupfers durch Zink. — Das Kupfer kann aus seinen Lösungen vollständig durch metallisches Eisen und Zink metallisch ausgeschieden werden, und man hat sich dieser Methode schon seit sehr langer Zeit bedient, um die Menge des Kupfers in einer Lösung zu bestimmen. Wendet man einen bedeutenden Ueberschufs der fällenden Metalle an, so kann, nachdem eine beträchtliche Menge von Kupfer sich ausgeschieden hat, durch die entstandene Kette von Kupfer und Eisen oder Kupfer und Zink etwas aufgelöstes Eisen oder Zink an das gefällte Kupfer sich niederschlagen, und sich mit demselben so innig mengen, dafs es schwer durch Chlorwasserstoffsäure oder durch verdünnte Schwefelsäure davon zu trennen ist. Man vermeidet dies, wenn man, wie es Mohr und Fresenius eingeführt haben, eine geringere Menge der fällenden Metalle hinzufügt. Die Kupferoxydlösung darf nur verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, nicht aber Salpetersäure enthalten. Zur Fällung wendet man nur Zink, nicht Eisen an, weil letzteres immer kleine Mengen von Kohle enthält; das Zink mufs auch so rein sein, dafs es sich vollständig ohne Rückstand in verdünnten Säuren auflöst. Man bringt die Kupferlösung in eine gewogene Platinschale, legt ein Stückchen Zink hinein und fügt, wenn die Lösung neutral ist, so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs eine mäfsige Wasserstoffgas-Entwicklung eintritt, welche man, wenn sie zu stark werden sollte, durch Verdünnung mit Wasser mildert. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglase. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grofser Theil desselben setzt sich als fester Ueberzug an das Platin an, ein anderer scheidet sich als eine schwammige Masse aus. Nach einigen Stunden ist das Kupfer gefällt. Man mufs nun untersuchen, ob alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstäbchen fühlt, ob kein harter Körper mehr vorhanden ist, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure eine neue Entwicklung von Wasserstoffgas eintritt. Ist man von der gänzlichen Lösung des Zinks überzeugt, so giefst man die klare Flüssigkeit ab, was sehr gut geht. Dieselbe mufs durch Schwefelwasserstoffgas nicht gebräunt werden, was nur der Fall ist, wenn das Knpfer noch nicht vollständig gefällt

Digitized by Google

ist. Man bringt darauf schnell heifses Wasser in die Schale, und wäscht das Kupfer damit so lange aus, bis das Waschwasser keine Reaction mehr auf Chlorwasserstoffsäure zeigt. Man giefst alsdann das Wasser so viel als möglich vom Kupfer ab, nimmt den Rest durch Fliefspapier weg, trocknet die Schale schnell bei 100°, und wägt sie nach dem Erkalten. (Bei genauen Versuchen kann das getrocknete Kupfer in dem S. 77 abgebildeten Apparate in Wasserstoff geglüht werden.) In Ermangelung einer Platinschale kann die Ausscheidung des Kupfers durch Zink auch in einem Porcellantiegel oder in einer kleinen Porcellanschale oder Glasschale vorgenommen werden, die Reduction des Kupfers findet nur schneller in der Platinschale statt. — Diese Art der Bestimmung des Kupfers ist sehr schnell und leicht auszuführen, giebt sehr genaue Resultate, und ist daher sehr zu empfehlen.

Bestimmung des Kupfers auf maafsanalytischem Wege. — Es giebt auch mehrere sehr zweckmäfsige Methoden das Kupfer maafsanalytisch zu bestimmen, von welchen hier nur besonders die von Fleitmann erwähnt werden soll. Nach dieser wird das Kupfer aus seiner Lösung, die frei von Salpetersäure sein mufs, durch überschüssiges Zink oder Eisen gefällt, das gefällte Kupfer, besonders wenn es durch Eisen gefällt ist, gut gewaschen, was, wie schon oben bemerkt ist, leicht angeht, und in einer sauren Lösung von Eisenchlorid gelöst. Die Auflösung geschieht sehr rasch, ein Atom Eisenchlorid wird durch ein Atom Kupfer zu Eisenchlorür reducirt, welches durch übermangansaures Kali bestimmt werden kann.

Bestimmung des Kupferoxyduls. — In festen Verbindungen kann man die Menge des Kupferoxyduls auf die Weise bestimmen, dafs man sie beim Ausschlufs der Luft mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die Hälfte des Kupfers vom Oxydul wird gelöst, und kann in der Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer bestimmt werden, die andere Hälfte scheidet sich als metallisches Kupfer aus, und kann nach dem Auswaschen (und nach dem Glühen in Wasserstoff) gewogen werden.

Auf ähnliche Weise wie das Kupferoxydul wird das Kupferquadrantoxyd durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; nur dafs diese drei Viertel des Kupfers metallisch ausscheidet.

Ist in Lösungen Kupferoxydul (oder vielmehr Kupferchlorür) enthalten, so könnte man dasselbe maafsanalytisch wie Eisenoxydul durch übermangansaures Kali bestimmen (S. 100).

Trennung des Kupfers vom Uran. — In einer sauren oder angesäuerten Lösung geschieht dieselbe durch Schwefelwasserstoff.

Trennung des Kupfers vom Wismuth. — Die sicherste und zweckmäfsigste Trennung beider Oxyde ist die, dafs man zu der salpetersauren Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und durch vieles

Digitized by Google

Wasser das Wismuth als basisches Chlorwismuth fällt (S. 160). Ist die salpetersaure Lösung stark sauer, so mufs man entweder durch Abdampfen die freie Säure verjagen oder die Lösung mit Alkali abstumpfen, ehe man Chlorwasserstoffsäure oder ein alkalisches Chlormetall hinzufügt. In der filtrirten Lösung fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Ist in der Lösung Schwefelsäure, so reducirt man das basische Chlorwismuth durch Cyankalium (S. 161).

Die frühere Trennung beider Oxyde bestand darin, dafs man zu der Lösung derselben einen Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak hinzufügte, durch dasselbe das Kupferoxyd löste und das Wismuthoxyd fällte. Das gefällte Wismuthoxyd enthält indessen immer Kupferoxyd, das man nicht anders vom Wismuthoxyd vollkommen trennen konnte, als dafs man das gefällte Wismuthoxyd in Salpetersäure wiederum löste, von Neuem mit kohlensaurem Ammoniak fällte, und diese Operation noch einige Male wiederholte.

Die Trennung kann auch durch Cyankalium bewirkt werden, durch welches, wenn es im Uebermaafs hinzugefügt wird, das Kupferoxyd aufgelöst wird. Enthält die Lösung viel freie Säure, so neutralisirt man sie beinahe aber nicht vollständig durch kohlensaures Alkali. Das aufgelöste und filtrirte Kaliumkupfercyanid verwandelt man durch längeres Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure in Kupferchlorid, und fällt aus der Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. — Auch die Schwefelverbindungen der beiden Metalle lassen sich durch Cyankaliumlösung vollständig trennen. Schwefelkupfer wird leicht und vollständig von derselben aufgenommen, Schwefelwismuth bleibt ungelöst (Haidlen und Fresenius).

Eine Legirung von Kupfer und Wismuth kann zweckmäfsig durch Chlorgas zersetzt werden, das über die erhitzte Legirung geleitet wird. Es destillirt Chlorwismuth über, während ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferchlorür zurückbleibt. Zur vollständigen Verflüchtigung des Chlorwismuths ist eine ziemlich starke Hitze nothwendig.

Trennung des Kupfers vom Blei. — Die Trennung geschieht am zweckmäfsigsten durch Schwefelsäure, mit einem Zusatz von sehr wenig Alkohol. Ist in der Lösung viel freie Säure, so mufs die Alkoholmenge vergröfsert werden. Aus der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit verjagt man zuvor den Alkohol durch Erhitzen, ehe man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheidet.

Man trennt häufig beide Oxyde durch Kalihydrat oder durch kohlensaures Ammoniak, aber beide Methoden sind zu verwerfen. Bei der Behandlung mit Kalihydrat bleibt eine bedeutende Menge Bleioxyd beim Kupferoxyd und bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak bleibt etwas Kupferoxyd bei dem kohlensauren Bleioxyd und färbt dasselbe grünlich.

Digitized by Google

Eben so wenig gelingt die Trennung beider Oxyde, wenn man das Bleioxyd durch essigsaures Natron und Chlor abscheidet (S. 156). Das abgeschiedene Bleisuperoxyd enthält eine bedeutende Menge von Kupferoxyd.

Man kann beide Oxyde durch Cyankalium auf ähnliche Weise trennen, wie Kupferoxyd vom Wismuthoxyd (S. 179).

Trennung des Kupfers vom Cadmium. — Sind beide Oxyde in einer Lösung, so ist die zweckmäfsigste Trennung die, dafs man nach Hinzufügung von schweflichter Säure das Kupfer als Kupferrhodanür fällt. Das Cadmium wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Bisher trennte man gewöhnlich beide Oxyde durch kohlensaures Ammoniak, das im Ueberschufs hinzugefügt werden mufs. Es wird kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst bleibt. Setzt man diese Lösung der Luft aus, so setzt sich, während kohlensaures Ammoniak verdunstet, das kohlensaure Cadmiumoxyd vollständig ab, während das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt (Stromeyer).

Die Trennung beider Oxyde kann auch durch Cyankalium bewirkt werden. Man setzt zu der Lösung Cyankalium, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und leitet durch die Lösung, welche Kaliumkupfer- und Kaliumcadmiumcyanid enthält, Schwefelwasserstoff, wodurch das Cadmium vollständig niedergeschlagen wird, während das Schwefelkupfer gelöst bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt und noch etwas Cyankalium hinzugefügt wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit läfst sich das Kupfer durch Chlorwasserstoffsäure fällen, besser ist es aber, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusetzen von Salpetersäure so lange zu kochen, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, und dann das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff zu fällen (Haidlen und Fresenius).

Sind beide Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt, so trennt man sie mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure mit 5 Th. Wasser), durch welche das Schwefelcadmium aufgelöst wird, das Schwefelkupfer aber nicht angegriffen wird (Hofmann).

Trennung des Kupfers vom Nickel und Kobalt. — Die zweckmäfsigste Trennung ist die durch Schwefelwasserstoff, welchen man durch die mit freier Säure versetzte Lösung leitet. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällt man Nickel und Kobalt am besten als Schwefelmetalle wie früher angegeben ist (S. 137 und S. 125).

Fast eben so zweckmäfsig ist die Trennung durch Rhodankalium, welche wie die vom Cadmium ausgeführt wird.

Digitized by Google

Trennung des Kupfers vom Zink. — Auch sie kann ganz gut durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden, obgleich dies oft bezweifelt ist. Es ist nur nöthig, die Lösung durch eine starke Säure hinreichend sauer zu machen, um eine theilweise Fällung von Schwefelzink zu verhüten.

Leichter ist die Trennung durch Rhodankalium auszuführen, nachdem man vorher schweflichte Säure zur Lösung hinzugefügt hat.

Die Trennung des Kupferoxyds und des Zinkoxyds kann auch auf die Weise bewerkstelligt werden, die früher S. 144 bei der Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd beschrieben ist, vermittelst Kohle bei einer starken Rothglühhitze, bei welcher das Zink verflüchtigt wird. Man kann das Gemenge auch in einem kleinen Porcellantiegel über einem kleinen Gebläse bei starker Rothglühhitze oder anfangender Weifsglühhitze länger als eine Stunde behandeln, wobei das Zink verflüchtigt wird. — Auch von den metallischen Legirungen des Kupfers und des Zinks (Messing und Tomback) kann in einem kleinen Porcellantiegel unter einer Decke von Kohlenpulver durch lange fortgesetztes Glühen vermittelst eines kleinen Gebläses das Zink so gänzlich verflüchtigt werden, dafs man diese Methode zu einer quantitativen Trennung beider Metalle benutzen kann. Schneller verflüchtigt sich das Zink beim Glühen in Wasserstoff.

Trennung des Kupfers vom Eisen. — In früheren Zeiten trennte man Eisenoxyd vom Kupferoxyd durch Ammoniak, das man im Ueberschufs hinzufügte. Das abgeschiedene Eisenoxyd enthält indessen Kupferoxyd, das man nur auf die Weise vom Eisenoxyd durch Ammoniak scheiden kann, dafs man dasselbe in einer Säure löst, die Lösung von Neuem mit Ammoniak übersättigt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis das Eisenoxyd frei von Kupferoxyd ist. Eben so wenig kann man das Eisenoxyd vom Kupferoxyd auf die Weise trennen, dafs man die Lösung mit essigsaurem Natron kocht (S. 97). Das gefällte Eisenoxyd enthält Kupferoxyd selbst wenn vor dem Zusetzen des essigsauren Salzes die Lösung sauer war.

Sehr leicht und vollkommen trennt man das Eisen vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff; das Eisenoxyd wird hierbei in Oxydul verwandelt, und Schwefel gemeinschaftlich mit Schwefelkupfer abgeschieden.

Die Trennung kann indessen auch durch Rhodankalium bewirkt werden. Durch das Zusetzen von schweflichter Säure wird das Eisenoxyd nicht so vollständig in Oxydul verwandelt, dafs man nicht durch Rhodankalium neben dem ausgeschiedenen Kupferrhodanür eine blutrothe Flüssigkeit bekommt. Das Eisenrhodanid kann aber leicht und vollständig vom weifsen Kupferrhodanür ausgewaschen werden.

Trennung des Kupfers vom Mangan. — Auch sie kann

Digitized by Google

zweckmäfsig sowohl durch Schwefelwasserstoff als auch durch Rhodankalium bewirkt werden.

Trennung des Kupfers vom Cer und der Yttererde. — Auch sie kann auf ähnliche Weise ausgeführt werden.

Trennung des Kupfers von der Beryllerde und der Thonerde. — Eben so wenig wie das Kupferoxyd vom Eisenoxyd kann es auch von der Beryllerde und der Thonerde durch Ammoniak oder durch essigsaures Natron geschieden werden.

Die Trennung des Kupferoxyds von der Beryllerde und der Thonerde kann sehr gut sowohl durch Schwefelwasserstoff als auch durch Rhodankalium bewirkt werden.

Trennung des Kupfers von der Magnesia und den alkalischen Erden. — Auch sie kann vermittelst des Schwefelwasserstoffs und des Rhodankaliums bewerkstelligt werden. Die Baryterde läfst sich vom Kupfer auch noch durch verdünnte Schwefelsäure trennen. Die Trennung des Kupfers von der Baryterde durch Rhodankalium ist wohl der durch Schwefelwasserstoff vorzuziehen, weil in der Lösung durch den Einflufs von etwa vorhandener Salpetersäure oder von Königswasser auf Schwefelwasserstoff Spuren von Schwefelsäure entstehen könnten, durch welche das Schwefelkupfer mit etwas schwefelsaurer Baryterde gemengt abgeschieden würde.

Trennung des Kupfers von den Alkalien. — Sie geschieht durch Schwefelwasserstoff. Hat man die Chlorverbindungen zu untersuchen, so läfst sich das Kupfer von den Alkalien nicht vollständig durch Erhitzen in Wasserstoff und Behandlung der geglühten Masse mit Wasser trennen, weil das Kupferchlorür in Verbindung mif alkalischen Chlormetallen durch Wasserstoff nicht vollständig zu Metall reducirt wird.

XXIX. Quecksilber.

Ausscheidung des Quecksilbers durch Zinnchlorür. — Früher mehr als jetzt bestimmte man das Quecksilber in Lösungen, indem man es in metallischem Zustand ausschied. Als Reductionsmittel wandte man am häufigsten das Zinnchlorür an, da man dasselbe von hinglänglicher Reinheit im Handel haben kann.

Es ist hierbei gleichgültig, ob in den Auflösungen das Quecksilber als Oxyd oder als Oxydul enthalten ist; auch können in der Lösung freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren enthalten sein, nur Salpetersäure darf nicht, wenigstens nicht in grofser Menge, zugegen sein. Auch viele unlösliche Quecksilberverbindungen, wie z. B. Quecksilberchlorür, nicht aber die Schwefelverbindungen, können durch Zinnchlorür zu Metall reducirt werden.

Digitized by Google

Man übergieſst die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie fest und unlöslich ist, im zerriebenen Zustand in einem kegelförmigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure, setzt dann eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür (die man mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, daſs sie klar geworden ist) hinzu *) und erhitzt bis zum Aufkochen, setzt aber das Kochen nicht fort, sondern verschlieſst den Kolben mit einem Korke, und läſst ihn erkalten. Durch das Zusetzen von Zinnchlorür bildet sich zuerst ein weiſser Niederschlag von Quecksilberchlorür, das durch einen gröſseren Zusatz grau wird und sich in metallisches Quecksilber verwandelt. Wenn das Zinnchlorür frisch bereitet war, so vereinigen sich die kleinen Quecksilberkügelchen zu groſsen, oder zu einer einzigen; ist dies nicht der Fall, so gelingt die Vereinigung gewöhnlich, wenn man die ganz klare Flüssigkeit vom Niederschlage abgieſst, zu diesem etwas Chlorwasserstoffsäure setzt und erhitzt.

Es ist bei dieser Reduction des Quecksilbers durchaus nothwendig, daſs der Kolben, in welchem der Versuch geschieht, vollständig rein und auf der inneren Seite nicht mit einer unsichtbaren Haut von Fett überzogen ist, wie dies so häufig bei den Gläsern im Laboratorium vorkommt. Ist dies der Fall, so haben die ausgeschiedenen Quecksilberkugeln kein rechtes metallisches Ansehn, und vereinigen sich nicht mit einander; es ist dann noch oft der Fall, daſs ganze Flächen von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, und nicht vom Wasser benetzt werden, daher auch nicht zu Boden fallen. Man muſs vor dem Versuch den Kolben mit einer geringen Menge von Kali- oder Natronhydrat reinigen, und dann mit Wasser ausspülen.

Nachdem das Quecksilber sich gut abgesetzt hat, gieſst man die klare Flüssigkeit ab, und wäscht die Quecksilberkugeln mit Wasser, zu dem etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt ist, so lange ab, bis das Waschwasser nicht mehr durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt wird. Man spült darauf das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen kleinen Porcellantiegel (oder auch in einen Platintiegel), nimmt den gröſsten Theil des Wassers mit Flieſspapier fort, und trocknet das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

Gelingt es nicht, das reducirte Quecksilber zu gröſseren Kugeln zu vereinigen, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar zu

*) Das Zinnchlorür muſs von nicht zu alter Bereitung sein, und durch wenig Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine klare Auflösung geben. Wird die Lösung erst beim Erhitzen, und dann auch nicht einmal vollkommen klar, so ist das Zinnchlorür von alter Bereitung und kann nicht oder kaum zur quantitativen Abscheidung des Quecksilbers angewandt werden. Ist man gezwungen, eine solche Lösung anzuwenden, so muſs sie vorher filtrirt werden.

Digitized by Google

erhalten, so mufs man zum Filtriren seine Zuflucht nehmen. Man filtrirt durch ein gewogenes Filtrum, das bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet ist. Man kann aber in diesem Falle nicht ganz sicher sein, dafs man die richtige Menge des Quecksilbers erhält.

Die Bestimmung des Quecksilbers durch Zinnchlorür wird besonders unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann vorzuziehen, die Salpetersäure durch Erhitzen mit nach und nach hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure zu zerstören, bis sich kein Chlorgeruch mehr zeigt. Da durch das längere Erhitzen etwas Quecksilber verflüchtigt werden kann, so thut man wohl, in diesem Falle das Quecksilber auf eine andere Weise abzuscheiden.

Die Reduction des Quecksilbers aus seinen Verbindungen durch Zinnchlorür ist bisweilen mit Unannehmlichkeiten verbunden, erfordert Vorsicht und Uebung, und ist daher besonders Anfängern nicht zu empfehlen.

Fällung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber. — Ist das Quecksilber als Oxyd, Chlorid, Bromid oder als Cyanid in einer Lösung, so kann dasselbe sehr gut durch Schwefelwasserstoff aus einer neutralen oder angesäuerten Lösung als Schwefelquecksilber gefällt werden, aus dessen Gewicht man die Menge des Quecksilbers berechnen kann. Denn das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelquecksilber gehört zu den wenigen Schwefelmetallen, die beim Trocknen an der Luft nicht theilweise oxydirt werden. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum waschen, und nach dem Trocknen bei 100° wägen. Die erhaltenen Resultate sind sehr genau, wenn mit dem Schwefelquecksilber nicht zugleich noch andere Stoffe mitgefallen sind. So ist es mit Schwefel gemengt, wenn in der Lösung Eisenoxyd vorhanden war, oder salpetrichte Säure sich gebildet hatte. Wenn die Lösung Quecksilberoxydul enthielt, so verliert das Schwefelquecksilber durch Trocknen bei 100° fortwährend durch Verflüchtigung von Quecksilber an Gewicht.

Hat man daher aus einer Lösung durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt, und ist nicht von der vollkommnen Reinheit des Schwefelquecksilbers überzeugt, so mufs man es lösen, und in der Lösung das Quecksilber entweder noch einmal als Schwefelquecksilber oder besser (durch phosphorichte Säure) als Quecksilberchlorür bestimmen (auf eine Weise wie gleich weiter unten erörtert ist). — Man löst gewöhnlich das Schwefelquecksilber durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure auf, wobei oft etwas Schwefel ungelöst bleiben kann; besser ist es, das Schwefelquecksilber mit dem Filtrum, das nicht unnützer Weise zu grofs zu sein braucht, mit einer verdünnten Lösung von Kali- oder Natronhydrat zu über-

Digitized by Google

giefsen, und einen Strom von Chlorgas hindurchzuleiten, während man mäfsig erhitzt. Man vermeidet einen grofsen Ueberschufs von Alkali. Das schwarze Schwefelquecksilber wird erst roth, dann immer heller, und endlich weifs, indem sich Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Chlorid bilden, worauf es sich auflöst, und die Lösung filtrirt wird. Will man es aus dieser Lösung von Neuem durch Schwefelwasserstoff fällen, so mufs in derselben das chlorsaure Kali vollständig durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zerstört werden, was man am schnellsten dadurch erreicht, dafs man zu der siedend heifsen Flüssigkeit etwas Chlorammonium hinzufügt. Man kann auch das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure fällen.

Man kann das Schwefelquecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure suspendiren und durch das Gemenge Chlorgas leiten, oder chlorsaures Kali hinzufügen und erhitzen, aber dadurch erfolgt die Lösung des Schwefelquecksilbers bei weitem langsamer, als durch Kalihydrat und Chlorgas.

Aus neutralen Lösungen kann das Quecksilber als Schwefelquecksilber vollkommen auch durch Schwefelammonium gefällt werden, ohne dafs ein Ueberschufs desselben Schwefelquecksilber auflöst. Dies Schwefelquecksilber kann mit reinem Wasser ausgewaschen werden. In den meisten Fällen wird es, da man gewöhnlich von seiner richtigen Zusammensetzung nicht überzeugt sein kann, auf die oben angeführte Weise aufgelöst. — Um das Quecksilber vollständig durch Schwefelammonium zu fällen, dürfen in der Lösung die Hydrate oder Carbonate von Kali oder Natron nicht enthalten sein *). Es kann dann oft gar kein Niederschlag erfolgen (Th. I, S. 327). In diesem Falle mufs die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt werden.

Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür. — Die Reduction des Quecksilbers aus seinen Verbindungen durch Zinnchlorür ist oft mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden, und giebt bei aller Vorsicht bisweilen nicht die genauesten Resultate.

Eine weit bessere Methode ist die Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür, und sie geschieht ohne Widerrede am besten durch phosphorichte Säure.

Die Lösungen der Quecksilberverbindungen werden, wenn sie Chlorwasserstoffsäure enthalten, durch die phosphorichte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Chlorür reducirt; man kann die Temperatur selbst bis zu 60° steigern, ohne dafs auch bei einem grofsen Ueberschufs von phosphorichter Säure das Chlorür sich in Metall verwandelt. Erst wenn bis zum Kochen erhitzt wird, findet, und dann

*) Solche Lösungen können entstehen, wenn man die Hydrate der genannten Alkalien zu einer Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, die viel von einem alkalischen Chlormetalle enthält (Th. I, S. 324).

Digitized by Google

besonders nur bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die Reduction zu Metall, aber nur theilweise, statt.

Als Reductionsmittel wendet man nicht reine phosphorichte Säure, sondern die Säure, die man mit leichter Mühe durch das Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft erhalten kann *). Dieselbe enthält bekanntlich mehr oder weniger Phosphorsäure, deren Gegenwart indessen von keinem Nachtheile ist.

Man mufs zu der Quecksilberlösung Chlorwasserstoffsäure setzen, wenn dieselbe nicht schon darin enthalten ist. Ist in der Lösung neben Quecksilberoxyd Oxydul enthalten, so fällt dieses als Chlorür. Man fügt darauf die phosphorichte Säure hinzu; es entsteht dadurch gewöhnlich in den ersten Augenblicken noch keine Ausscheidung von Chlorür, wohl aber nach einiger Zeit. Nach 12 Stunden ist bei gewöhnlicher Temperatur alles Chlorür ausgeschieden; durch ein sehr geringes Erwärmen beschleunigt man sehr die Ausscheidung des Chlorürs ohne befürchten zu müssen, dafs sich das Chlorür zu Metall reducirt. Das Chlorür setzt sich gut ab, nur wenn die Lösung sehr wenig freie Säure enthält, geschieht das Absetzen langsam, und dann kann auch der Niederschlag trübe durchs Filtrum gehen, was man aber vollständig verhindert, wenn man etwas Säure, namentlich Chlorwasserstoffsäure, hinzufügt.

Es ist von Wichtigkeit, dafs diese Bestimmung des Quecksilbers auch bei Gegenwart von vieler Salpetersäure vollkommen gelingt; die Lösung mufs dann nur verdünnter sein. Auch bei Gegenwart von grofsen Mengen von alkalischen Chlormetallen wird das Chlorür vollständig niedergeschlagen. Das Auswaschen kann mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, oder auch mit heifsem Wasser geschehen. Man trocknet den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum bei 100°.

Durch diese Methode erhält man genauere Resultate als durch Zinnchlorür, und hat dabei den grofsen Vortheil, das Quecksilber von vielen Basen zu trennen, von denen es sonst oft schwer zu trennen ist, was nicht gut oder schwer möglich ist, wenn man das Quecksilber durch Zinnchlorür reducirt.

Man kann zwar durch phosphorichte Säure beim Kochen das Chlo-

*) Wenn man in eine kleine Porcellanschale ein Stück Phosphor legt, dasselbe mit so viel Wasser übergiefst, dafs die Hälfte des Phosphors aus dem Wasser hervorragt, über das Schälchen eine Glocke oder ein grofses Becherglas setzt, das Ganze in eine Porcellanschale stellt, und dafür sorgt, dafs zu dem Schälchen atmosphärische Luft dringen kann, was man dadurch bewirkt, dafs man ein Paar kleine Glasstäbchen unter den Rand der Glocke oder des Becherglases legt, so hat sich, wenn die Temperatur der Luft nicht zu niedrig ist, in einigen Stunden so viel phosphorichte Säure gebildet, als zu einer Untersuchung nothwendig ist.

Digitized by Google

rür zu Metall reduciren. Das Chlorür wird erst grau, aber es verwandelt sich nicht eher zu Kügelchen von Metall, als bis man verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Es ist aber schwer, das Metall vollkommen frei von Chlorür zu erhalten, und es gelingt nicht, auf diese Weise zufriedenstellende Resultate zu erlangen.

Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst schweflichter Säure. — Man kann das Quecksilber aus seinen Lösungen auch durch schweflichte Säure als Chlorür fällen, wenn zur Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, wenn diese nicht schon vorhanden ist. Die Erzeugung des Chlorürs auf diese Weise geschieht indessen schwieriger und nicht so vollständig, wie durch phosphorichte Säure.

Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst ameisensaurer Alkalien. — v. Bonsdorf hatte vorgeschlagen, das Quecksilber aus chlorwasserstoffhaltigen Lösungen nach annähernder Neutralisation durch Kali- oder Natronhydrat vermittelst ameisensaurer Alkalien als Quecksilberchlorür zu fällen. Diese Methode kann indessen sehr ungenaue Resultate geben, weil die ameisensauren Alkalien ihre reducirende Wirkung auf Quecksilberverbindungen bei Gegenwart von alkalischen Chlormetallen fast gänzlich verlieren.

Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür durch schwefelsaures Eisenoxydul. — Man hat vorgeschlagen, aus einer Quecksilberchloridlösung auf die Weise Quecksilber als Chlorür auszuscheiden, dafs man die Lösung nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Kalihydrat schwach übersättigt, wodurch das Quecksilberoxyd zu Oxydul reducirt wird, und dann wieder durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht (Hempel). Diese Methode giebt ein fehlerhaftes Resultat, weil das gefällte Quecksilberoxydul durch das freie Alkali theilweise in Quecksilberoxyd und in Metall zerfällt. Man hat diese Methode zur maafsanalytischen Bestimmung des Quecksilbers benutzen wollen, die aber aus den angeführten Gründen nicht genau sein kann.

Bestimmung des Quecksilbers durch Destillation. — In festen Verbindungen pflegt man die Menge des Quecksilbers auf die Weise zu bestimmen, dafs man dasselbe von anderen Bestandtheilen durch Destillation trennt, nachdem man zuvor die Verbindung mit einer starken Base gemengt hat. Dieses Verfahren erfordert viel Vorsicht, und giebt nur dann so genaue Resultate, als die Reduction auf nassem Wege. Geschieht die Reduction in einer kleinen Retorte, so legt man auf den Boden derselben etwas kohlensaure Kalkerde, und etwas trocknes Kalkerdehydrat, dieses aber nur in sehr geringer Menge, ehe man die Mengung der Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde hineinbringt.

Digitized by Google

Auf diese Weise können indessen nur Verbindungen behandelt werden, welche das Quecksilber im oxydirten Zustande enthalten. Ist aber die zu untersuchende Verbindung sehr flüchtig, enthält sie z. B. die Chlorverbindungen des Quecksilbers, so ist es nicht zu vermeiden, dafs ein Theil der flüchtigen Verbindungen unzersetzt entweicht. Auch bei den Verbindungen, die Schwefelquecksilber enthalten, ist dies der Fall, obgleich dasselbe schwerer flüchtig ist.

Die Bestimmung des Quecksilbers in den Chlorverbindungen, oder in ähnlichen Verbindungen wird auf folgende Weise ausgeführt: In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase von einem bis anderthalb Fufs Länge und von einem Durchmesser von vier bis fünf Linien, bringt man zuerst eine kleine Menge von doppelt-kohlensaurem Natron, dann eine Schicht von reiner Kalkerde (am besten gebrannten Cararischen Marmor), darauf die Mengung der Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde, und endlich noch eine Schicht von reiner Kalkerde. Dann zieht man das Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus, und biegt diese unter einem stumpfen Winkel. Man mufs dafür sorgen, dafs längst der ganzen Röhre in ihrer horizontalen Stellung die obere Seite nicht von den Substanzen berührt werde, sondern zwischen ihr und denselben ein Zwischenraum wenn auch nur ein geringer bleibe, was nach der Füllung durch Klopfen der Röhre zu bewirken ist, weil sonst beim Erhitzen Kalkerde herausgetrieben oder das Glas aufgeblasen werden kann. Man erhitzt nun die Röhre in einem Gasofen oder in einem Verbrennungsofen, wie man sie zu organischen Analysen gebraucht, nachdem man die Mündung in einen Kolben, der Wasser enthält, so gebracht hat, dafs sie einige Linien unter die Oberfläche desselben reicht.

Man erhitzt zuerst die Schicht Kalkerde, welche vor der Mengung liegt, bis zum Rothglühen; dann erst fängt man an, das Gemenge langsam zu erwärmen, und bringt es nach und nach zum Rothglühen, und erst wenn dieses glüht, erhitzt man die Kalkerde hinter dem Gemenge stark, das doppelt-kohlensaure Natron aber nur sehr schwach, damit sich nur langsam aus demselben ein schwacher Strom von Kohlensäuregas entwickelt, der allen Quecksilberdampf aus der Röhre herausdrängt. Die Quecksilberkugeln sammeln sich meistentheils unter dem Wasser zu einer gröfseren Kugel mit vollkommen metallisch-glänzender Oberfläche. Ein Theil der Kügelchen bleibt in dem ausgezogenen Theil der Glasröhre; man schneidet diesen nach dem Erkalten mit einer Feile ab und spült das Quecksilber in die Vorlage, wodurch es sich mit der gröfseren Kugel vereinigt. Man trocknet das Quecksilber in einem kleinen Porcellantiegel erst durch Fliespapier und dann über Schwefelsäure.

Digitized by Google

Statt der wasserfreien Kalkerde darf man bei diesen Versuchen nicht Kalkerdehydrat anwenden, auch wenn es vollkommen trocken und pulverförmig ist, weil dasselbe beim Erhitzen leicht stäubt, und dadurch das Quecksilber verunreinigt wird. Dann aber scheinen die Wasserdämpfe durch metallisches Quecksilber bei einer gewissen Temperatur zersetzt zu werden, bei welcher das gebildete oxydirte Quecksilber nicht vollständig mehr in metallisches Quecksilber verwandelt wird. Denn in dem Wasser der Vorlage zeigt sich neben den Kügelchen des metallischen Quecksilbers ein graues Pulver, welches durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure sich in ein weifses Pulver von Quecksilberchlorür verwandelt, während die Quecksilberkugeln dadurch eine blanke Oberfläche erhalten; die klare Flüssigkeit wird ferner durch Schwefelwasserstoffwasser schwach bräunlich gefärbt.

Bei der Zersetzung von schwefelhaltigen Quecksilberverbindungen durch Kalkerdehydrat tritt noch ein anderer Uebelstand ein. Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff, wodurch das Quecksilber die blanke Oberfläche verliert und die Flüssigkeit in der Vorlage etwas milchicht wird. Auf die angegebene Weise lassen sich alle Quecksilberverbindungen zerlegen mit Ausnahme der Jodverbindungen, da die Dämpfe des Quecksilberjodids durch glühende Kalkerde nicht zersetzt werden. In diesen Verbindungen bestimmt man das Quecksilber als Metall am besten durch Glühen mit fein zertheiltem Kupfer oder Cyankalium. Man verfährt gerade so wie oben angegeben ist, nur dafs man statt der Kalkerde metallisches Kupfer oder Cyankalium anwendet. Das fein zertheilte Kupfer stellt man sich durch Erhitzen von Kupferoxyd in Wasserstoff dar. Das Cyankalium ist für sich zu leicht schmelzbar und auch nicht leicht zu pulvern, weshalb man es mit der doppelten Menge von wasserfreier Kalkerde zusammenreibt, wodurch man ein ziemlich trocknes Pulver erhält *). Man nimmt gegen einen Theil des Jodids acht bis zehn Theile des Gemenges von Cyankalium und Kalkerde. Wenn man auch keine wasserhaltige Substanz hinzugefügt hat, so enthalten das Cyankalium und die Kalkerde so viele Feuchtigkeit, dafs sich das Cyan des entstandenen Quecksilbercyanids in Ammoniak verwandelt, während sich das Gemenge schwärzt; aber die schwarze Farbe verschwindet, wenn darauf die Kohlensäure aus dem Magnesit die Kohle zu Kohlenoxyd oxydirt.

Bestimmung des Quecksilbers durch Verflüchtigung desselben. — Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung

*) Das Cyankalium zersetzt auf ähnliche Weise auch die übrigen Quecksilberverbindungen. Es ist indessen zu bemerken, dafs aufser den oxydirten Quecksilberverbindungen vorzugsweise nur die Jod- und die Schwefelverbindungen vollständig zersetzt werden. Die Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers verhalten sich gegen Cyankalium, wie gegen kohlensaure Erden und wie gegen alkalische Erden (Th. I S. 17).

Digitized by Google

mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge des Quecksilbers durch den Gewichtsverlust finden, den das Amalgam beim Glühen erleidet. Man pflegt diesen Versuch in einer kleinen Retorte anzustellen, damit das zurückbleibende Metall nicht durch den Zutritt der Luft oxydirt werde; zweckmäfsiger aber ist es, die Verbindung auf einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre in einem Wasserstoffstrome zu glühen. Ist das Quecksilber mit edlen Metallen verbunden, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über einer Lampe geschehen.

Auf ähnliche Weise können auch die Verbindungen der Oxyde des Quecksilbers mit den Oxyden von nicht flüchtigen Metallen behandelt werden.

Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberoxyd. — Durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd- oder Oxydul bis zu ungefähr 290° Quecksilberoxyd darzustellen und zu wägen, ist nicht zu empfehlen, weil das Quecksilberoxyd schon bis etwas über 200° anfängt sich zu zersetzen, und man deshalb um so weniger erhält, je länger die Operation dauert.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls. — Aus Lösungen kann man das Quecksilberoxydul durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure als Quecksilberchlorür fällen, welches man bei 100° trocknet und wägt. Will man das Oxydul auf diese Weise in festen Verbindungen bestimmen, so löst man sie bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Salpetersäure auf. Concentrirte Lösungen, aus denen das Oxydul gefällt werden soll, müssen zuvor mit vielem Wasser verdünnt werden, weil besonders bei Gegenwart von Salpetersäure sich etwas Quecksilberchlorid bilden kann.

Bestimmung des Quecksilberoxyds. — Man fällt dasselbe aus der Lösung entweder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber, oder verwandelt es auf die oben S. 185 angeführte Weise durch phosphorichte Säure in Quecksilberchlorür.

Sind in einer Lösung Quecksilberoxyd und Oxydul enthalten, und will man die Mengen beider bestimmen, so fällt man zuerst das Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure, und darauf das Oxyd durch Schwefelwasserstoff oder verwandelt es in Chlorür.

Trennung des Quecksilbers vom Kupfer. — Die zweckmäfsigste Methode die beiden Metalle in ihren Lösungen zu trennen, ist vor allem die, dafs man nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure fällt. Wenn die Fällung bei gewöhnlicher und nicht bei erhöhter Temperatur stattfindet, so hat man nicht zu befürchten, dafs das Quecksilberchlorür durch Kupferchlorür verunreinigt werde. Die Resultate, welche man erhält, sind sehr genau.

Digitized by Google

Dafs die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer durch ameisensaures Alkali nicht gute Resultate geben kann, ergiebt sich aus dem oben S. 187 Angeführten.

Durch Cyankalium kann die Trennung des Kupfers vom Quecksilber wie die vom Cadmium (S. 180) bewirkt werden.

In metallischer Verbindung, oder als Oxyd, kann man Quecksilber vom Kupfer auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung in einem Strome von Wasserstoff glüht, und das Quecksilber verflüchtigt, wobei man auch durch Auffangung des Quecksilbers bei einem nicht zu starken Strome des Wasserstoffgases dasselbe bestimmen kann. Man kann indessen das Quecksilber in seiner Verbindung mit Kupfer auf eine Weise trennen, wie man überhaupt dasselbe von allen andern Metallen scheiden kann, die keine sehr leicht flüchtige Chloride bilden, indem man diese Verbindungen in einem Strome von Chlorgas erhitzt, und das leicht flüchtige Quecksilberchlorid von den nicht so leicht flüchtigen Chloriden der andern Metalle durch Erhitzen abtreibt und destillirt. Dies Verfahren wird ausführlicher weiter unten bei der Zerlegung der Schwefelmetalle durch Chlor beschrieben.

Auch wenn Quecksilber gemeinschaftlich mit andern Metallen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen als Schwefelmetall gefällt ist, so können diese oft sehr zweckmäfsig der Behandlung mit Chlorgas unterworfen werden.

Trennung des Quecksilbers vom Uran. — Dieselbe kann durch Schwefelwasserstoff, oder wenn man das Uran nicht bestimmen will, durch Verwandlung des Quecksilbers in Chlorür vermittelst phosphorichter Säure bewirkt werden.

Trennung des Quecksilbers vom Wismuth. — Wenn das Quecksilber als Oxyd vorhanden ist, so trennt man dasselbe vom Wismuth, indem man letzteres als basisches Chlorwismuth fällt, und in der filtrirten Flüssigkeit das Quecksilber bestimmt. Ist das Quecksilber als Oxydul vorhanden, so mufs es durch Erhitzen mit Königswasser oder durch Chlorwasser oxydirt werden. Eine etwas weniger genaue Methode der Trennung beider in Lösungen ist die, das Quecksilber durch phosphorichte Säure als Chlorür zu fällen. Man mufs zur Lösung Chlorwasserstoffsäure in hinreichender Menge hinzufügen, um eine theilweise Fällung von basischem Chlorwismuth zu verhüten. Das Quecksilberchlorür mufs zuerst mit Wasser ausgewaschen werden, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, und darauf mit reinem Wasser. In der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit kann das Wismuth als basisches Chlorid gefällt werden, wenn man sie durch Ammoniak der Sättigung nahe bringt und dann viel Wasser hinzufügt. Aus dem Gewichte des getrockneten basischen Chlorwismuths läfst sich indessen in diesem Falle die Menge des Wismuths nicht mit Sicherheit berechnen,

Digitized by Google

da es Phosphorsäure und phosphorichte Säure und daher weniger Wismuth enthalten kann, als das reine basische Chlorid. Es mufs daher mit Cyankalium geschmolzen werden, um die Menge des Wismuths darin zu bestimmen (S. 161); oder man mufs es aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen.

Die Trennung des Quecksilbers vom Wismuth auf diese Weise giebt nicht so scharfe Resultate. Man erhält gewöhnlich etwas weniger Quecksilberchlorür als man erhalten sollte, weil man gezwungen ist, viel Chlorwasserstoffsäure anzuwenden.

In dem Falle, wenn man beide Metalle aus Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt hat, ist es daher zweckmäfsiger, dieselben durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zu trennen. Diese zersetzt das Schwefelwismuth leicht, nicht aber das Schwefelquecksilber, wenn man dafür gesorgt hat, dafs in der Lösung nur Quecksilberoxyd, nicht Oxydul vorhanden war (Th. I S. 86 und S. 328). Man digerirt so lange mit erneuter Salpetersäure, als aus dem Waschwasser sich noch basisches Chlorwismuth ausscheiden läfst. Man mufs dafür sorgen, dafs die Schwefelmetalle frei von allen Chlorverbindungen sind, weil sonst etwas Schwefelquecksilber zersetzt werden kann. Aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers kann nicht das des Quecksilbers berechnet werden, da es noch Schwefel vom Schwefelwismuth enthalten kann. Man löst es auf die S. 184 angegebene Weise auf, und fällt das Quecksilber entweder als Schwefelmetall oder als Chlorür. — In der vom Schwefelquecksilber getrennten Flüssigkeit kann man das Wismuth als basisches Chlorwismuth fällen, obgleich sie etwas Schwefelsäure enthält (S. 161). Da die Lösung sehr viel freie Salpetersäure enthält, wird zweckmäfsig der gröfste Theil derselben durch Abdampfen entfernt.

Die Trennung kann auch durch Cyankalium geschehen. Das Wismuth wird durch dasselbe gefällt, ohne durch einen Ueberschufs desselben aufgelöst zu werden. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff fällen, nachdem sie vorher sauer gemacht ist.

Trennung des Quecksilbers vom Blei. — Die zweckmäfsigste Methode der Trennung der Oxyde beider Metalle (das Quecksilber mufs vollständig als Oxyd vorhanden sein) ist die, dafs man zur Lösung beider Schwefelsäure hinzufügt und darauf so viel Alkohol, dafs er ungefähr ein Sechstel vom Volumen der Flüssigkeit ausmacht. Es mufs ferner Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein, und zwar so viel, dafs das Quecksilberoxyd dadurch in Chlorid verwandelt wird, weil sonst durch Zusatz von Wasser basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehen könnte. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, zu welchem etwas verdünnte Schwe-

Digitized by Google

felsäure hinzugefügt ist. Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate.

Wenn man die Oxyde, oder die Verbindungen beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure in Chloride verwandelt, so kann das Quecksilberchlorid vom Chlorblei durch Alkohol von 0,8 spec. Gew. getrennt werden. In der alkoholischen Lösung kann das Quecksilberchlorid durch phosphorichte Säure in Chlorür verwandelt werden, ohne dafs es nöthig ist, den Alkohol zu verjagen. — Diese Methode der Trennung steht indessen der durch Schwefelsäure nach.

Durch Cyankalium geschieht die Trennung des Quecksilbers vom Blei wie vom Wismuth (S. 192).

Das Blei kann vom Quecksilber nicht vollständig bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure durch phosphorichte Säure getrennt werden. Es ist nicht zu vermeiden, dafs mit dem Quecksilberchlorür auch eine geringe Menge von Chlorblei fällt. Wird das ausgewaschene Quecksilberchlorür durch Erhitzen verflüchtigt, so bleibt eine geringe Menge von geschmolzenem Chlorblei zurück.

Auch durch Kalihydratlösung ist es nicht möglich Quecksilberoxyd vom Bleioxyd zu trennen, da das zurückbleibende Quecksilberoxyd stark bleihaltig, und die alkalische Lösung des Bleis quecksilberhaltig ist.

Metallisches Blei kann vom Quecksilber durch Erhitzen in Wasserstoffgas getrennt werden (S. 190). Sind beide Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt worden, so können diese (wie auch die metallischen Verbindungen) durch Chlorgas getrennt werden, wobei nur zu bemerken ist, dafs man beim Erhitzen derselben in Chlorgas mit Vorsicht verfahren mufs, damit nicht etwas Chlorblei sich mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt.

Trennung des Quecksilbers vom Cadmium. — Sie geschieht am zweckmäfsigsten durch phosphorichte Säure bei einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. In der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man das Cadmium durch Schwefelwasserstoff.

Wenn man beide Metalle als Schwefelmetalle erhalten hat, so kann die Trennung vorsichtig auf dieselbe Weise ausgeführt werden, wie die des Schwefelkupfers vom Schwefelcadmium durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure (S. 180).

Durch Cyankalium trennt man die Oxyde beider Metalle auf die Weise, dafs man die Lösung mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags versetzt, dann sehr verdünnte Salpetersäure im Ueberschufs hinzufügt und kocht. Das Cyanquecksilber wird nicht zersetzt, das Cyankalium und das Cyancadmium verwandeln sich in salpetersaure Salze. Nachdem die Cyanwasserstoffsäure vollständig verjagt ist, fällt man das Cadmiumoxyd durch kohlensaures

Digitized by Google

Kali, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff (Fresenius und Haidlen). Ein genaues Resultat kann indessen diese Trennung nicht geben, da das Quecksilbercyanid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt wird (Th. I S. 329).

Trennung des Quecksilbers von Nickel und Kobalt. — Sie geschieht am zweckmäfsigsten durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen. Sie kann auch nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch phosphorichte Säure bewirkt werden; man mufs dann in der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit das Nickel und Kobalt wegen der Anwesenheit der Säuren des Phosphors nur als Schwefelmetalle fällen.

Trennung des Quecksilbers vom Zink. — Sie wird durch Fällung der sehr sauer gemachten Lösung beider Metalle durch Schwefelwasserstoff bewirkt; man kann aber auch das Quecksilber als Chlorür durch Chlorwasserstoffsäure und phosphorichte Säure, und das Zink in der abfiltrirten Flüssigkeit nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Zusetzen von essigsaurem Natron und freier Essigsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink fällen.

Trennung des Quecksilbers vom Eisen. — Sie geschieht durch Schwefelwasserstoff in der sauer gemachten Lösung, wobei zu bemerken ist, dafs, wenn das Eisenoxyd auf diese Weise von den Oxyden des Quecksilbers getrennt wird, man das Quecksilber nicht aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelmetalls berechnen kann, da es mit Schwefel gemengt ist. Man mufs es nach dem S. 184 erörterten Verfahren auflösen, und es als Schwefelquecksilber oder als Chlorür fällen.

Man kann auch das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron vom Quecksilberoxyd scheiden (S. 97), nachdem man dasselbe durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure in Chlorid verwandelt hat, wenn es nicht schon als solches vorhanden war.

Trennung des Quecksilbers vom Mangan. — Sie geschieht entweder durch Fällung des Quecksilbers aus der sauren Lösung als Schwefelquecksilber, oder aus der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten als Chlorür. Im ersten Falle kann man das Mangan durch kohlensaures Natron, im zweiten durch Schwefelammonium fällen.

Trennung des Quecksilbers von den Erden und den Alkalien. — Sie kann durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden. Das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure abzuscheiden, ist nicht rathsam, da die Bestimmung der Erden und Alkalien wegen Gegenwart von phosphorichter Säure und Phosphorsäure mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist.

Digitized by Google

XXX. Silber.

Bestimmung des Silbers als Chlorsilber. — Das Silber kann in seinen Lösungen leichter als die meisten der andern Metalle genau abgeschieden und quantitativ bestimmt werden. Aus seiner Lösung wird es durch Chlorwasserstoffsäure oder durch eine Lösung von Chlornatrium, oder einem andern alkalischen Chlormetall vollständig als Chlorsilber gefällt, das in verdünnten Säuren nicht löslich ist. Es ist zweckmäfsig, die Silberlösung, wenn sie neutral ist, durch wenige Tropfen von Salpetersäure anzusäuern und das Chlorsilber aus einer verdünnten Lösung zu fällen, besonders wenn die Lösung viel alkalische Salze enthält, weil die entstehenden alkalischen Chlormetalle in concentrirten Lösungen Spuren von Chlorsilber auflösen können. Fleifsiges Umrühren befördert sehr das schnelle Absetzen des Chlorsilbers; die letzten Spuren von suspendirtem Chlorsilber, welche die Flüssigkeit opalisirend machen, setzen sich spät ab, früher, wenn das Ganze erwärmt wird. Es ist daher zweckmäfsig, vor oder auch nach der Fällung das Ganze zu erwärmen; geschieht dies nicht, so mufs man das Ganze so lange stehen lassen, bis die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, was erst in 12 Stunden der Fall sein kann. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit läuft bisweilen das Waschwasser vom Chlorsilber opalisirend durch das Filtrum, was man dadurch verhindert, dafs man zum Waschwasser einige Tropfen Salpetersäure hinzufügt. Das Auswaschen ist schnell vollendet.

Man nimmt entweder ein gewogenes Filtrum, und bestimmt das Gewicht des bei 100° getrockneten Chlorsilbers, oder man wendet kein gewogenes Filtrum an, und verbrennt dies Filtrum in einem kleinen Porcellantiegel, befeuchtet die Asche mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure, setzt nach gelindem Erwärmen einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, dampft bis zur Trocknifs ab, legt sodann das Chlorsilber in den Tiegel und schmelzt es bei gelinder Hitze. Ist dasselbe vorher nicht gut getrocknet, so spritzt es während des Schmelzens, wodurch ein Verlust entstehen kann.

Da das Chlorsilber sich besser als andere Niederschläge absetzt, wenn es aus heifsen Lösungen gefällt und gut umgerührt wird, so kann man das Auswaschen durch Decantiren in einem Becherglase bewerkstelligen. Man giefst so lange das Waschwasser ab, bis es keine Opalisirung mit salpetersaurem Silberoxyd mehr hervorbringt, spült das Chlorsilber alsdann in einen kleinen Porcellantiegel, giefst das Wasser möglichst ab, und wägt es entweder nach längerem Trocknen bei 100° oder nach dem Schmelzen. Man erhält auf diese Weise genauere Resultate als durch Filtriren.

Digitized by Google

Die weiſse Farbe des Chlorsilbers verändert sich durch das Sonnenlicht, und auch selbst durch das Tageslicht durch theilweise Bildung von Chlorür in eine violette, weshalb man es nicht unnöthiger Weise dem Licht aussetzen muſs.

Bestimmung des Silbers auf maaſsanalytischem Wege. — Wenige Substanzen können so genau maaſsanalytisch bestimmt werden wie das Silber in seinen Lösungen. Man wendet dazu eine Lösung von Chlornatrium an, von welcher gewöhnlich ein C.C. 0,0108 Grm. Silber als Chlorsilber fällt. Diese maaſsanalytische Bestimmung des Silbers, welche in allen Münzen und Affinirungsanstalten angewandt wird, ist sehr scharf, weil durch Schütteln das Chlorsilber sich schnell senkt, und man dann die leiseste Trübung durch Chlornatriumlösung sicher zu erkennen im Stande ist. Die Gegenwart der meisten andern Metalle kann nicht störend auf das Resultat einwirken.

Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber. — Das Silber kann vollständig aus neutralen und sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, und man bedient sich oft dieser Abscheidung des Silbers, wenn man dasselbe von andern Stoffen trennen will. Das Schwefelsilber verändert sich im feuchten Zustand und beim Trocknen nicht an der Luft. Man trocknet es auf einem gewogenen Filtrum bei 100°, und berechnet aus dem Gewicht das des Silbers. Wenn man indessen nicht von der vollkommnen Reinheit des Schwefelsilbers überzeugt ist, oder wenn dasselbe gemengt mit Schwefel gefällt ist, so reducirt man es nach Verbrennung des Filtrums durch Wasserstoffgas*). Die Reduction geschieht leicht bei nicht zu starker Rothglühhitze.

Das Schwefelsilber bleibt, wenn die Lösung möglichst neutral, oder keine Salze gelöst enthält, oft nach der Fällung lange in der Flüssigkeit suspendirt, so daſs es nicht klar filtrirt werden kann. Man muſs dann zu der Lösung eine freie Säure, z. B. Salpetersäure oder irgend eine Salzlösung hinzufügen, wodurch das Schwefelsilber dann sogleich nach der Fällung klar filtrirt werden kann **).

Aus neutralen und ammoniakalischen Lösungen kann das Silber eben so vollständig durch Schwefelammonium gefällt werden. Es ist anzurathen, das auf diese Weise gefällte Schwefelsilber, weil es überschüssigen Schwefel enthalten könnte, mit Wasserstoffgas zu reduciren.

Bestimmung des Silbers als Cyansilber. — Man kann das Silber durch Cyanwasserstoffsäure als Cyansilber fällen, das wie das Chlorsilber in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Man wendet

*) Früher hat man das Schwefelsilber zur Bestimmung des Silbers durch Salpetersäure oxydirt, und aus der Lösung das Silber als Chlorsilber gefällt.

**) Ein Zusatz von freiem Ammoniak bewirkt das schnelle Absetzen des Schwefelsilbers nicht.

Digitized by Google

bei der Fällung dieselben Vorsichtsmaafsregeln wie bei der des Chlorsilbers an, dem das Cyansilber in seinem Aeufsern sehr ähnlich ist. Das Cyansilber wird auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet. Man kann es zwar auch durch Glühen in Silber verwandeln; es mufs aber einer starken Rothglühhitze ausgesetzt werden, um reines Silber zu hinterlassen; glüht man es minder stark, so enthält es noch Paracyan. Will man die Menge des Silbers im Cyansilber durch Glühen bestimmen, so ist es am besten, sich dazu eines kleinen Gebläses zu bedienen. Jedenfalls mufs man zweimal, oder so lange glühen, bis das Gewicht sich nicht mehr vermindert. Nach dem Wägen mufs es in Salpetersäure sich ohne Rückstand von Paracyan auflösen.

Statt der freien Cyanwasserstoffsäure kann man sich zur Fällung des Silbers auch des Cyankaliums bedienen, das man zur neutralen oder durch Ammoniak neutralisirten Lösung hinzufügt. Durch einen Ueberschufs des Cyankaliums wird das zuerst gefällte Cyansilber wieder aufgelöst, aber durch Zusetzen von verdünnter Salpetersäure, bis dieselbe schwach vorwaltet, wieder vollständig gefällt.

Nur in wenigen Fällen bedient man sich zur Fällung des Silbers der Cyanwasserstoffsäure. Weit häufiger hingegen findet die Bestimmung des Cyans durch Silber statt.

Ausscheidung des Silbers durch Ameisensäure. — Aus seinen Lösungen wird das Silber leicht durch Ameisensäure als metallisches Silber reducirt, und man hat dies zur Bestimmung des Silbers benutzt, eine Art der Bestimmung, die indessen gewifs nur in wenigen Fällen von Nutzen sein kann. Man wendet dazu am zweckmäfsigsten das ameisensaure Natron an. Enthält die Lösung freie Säure, so wird sie durch kohlensaures Natron oder Kali gesättigt und dann das ameisensaure Alkali hinzugefügt. Zur vollständigen Reduction des Silbers sind gegen einen Theil der zu untersuchenden Silberverbindung wenigstens fünf Theile des ameisensauren Alkalis nothwendig. Zwei Atome der Silberoxydverbindung werden durch ein Atom des ameisensauren Natrons reducirt, wobei Säure frei wird. Die Ausscheidung des Silbers fängt zwar, besonders beim Erwärmen, sogleich an, aber um das Silber vollständig zu reduciren und von weifser Farbe zu erhalten, ist ein längeres Kochen erforderlich, und es ist nothwendig, die abfiltrirte Lösung noch einmal mit ameisensaurem Alkali zu erhitzen, um zu sehen, ob alles Silber gefällt ist. Das abgeschiedene Silber läfst sich erst nach längerem Stehen abfiltriren.

Man kann auf diese Weise gute Resultate erhalten; es ist jedoch zu bemerken, dafs aus ammoniakalischen Lösungen des Silberoxyds die ameisensauren Salze das Silber nicht reduciren, auch nicht beim Kochen.

Digitized by Google

Bestimmung des Silbers in organischen Verbindungen. — Da das Silber aus den meisten seiner Salze leicht durch die blofse Wirkung der Hitze reducirt wird, so kann man in vielen Verbindungen die Menge des Silbers einfach dadurch bestimmen, dafs man dieselben in einem kleinen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft glüht. Es bleibt metallisches Silber zurück, das bei dem Erhitzen durch eine Lampe nicht schmilzt.

Auf die Weise bestimmt man die Menge des Silbers, wenn dasselbe als Oxyd in organischen Verbindungen enthalten ist. Man pflegt namentlich organische Säuren mit Silberoxyd zu verbinden, wenn man das Atomgewicht derselben bestimmen will, da das Silberoxyd vorzugsweise die Eigenschaft hat, mit den organischen Säuren wasserfreie Salze zu bilden, die man gewöhnlich sehr rein erhalten kann, da sie meistentheils unlöslich oder sehr wenig löslich sind. Auch verbindet sich das Silberoxyd gewöhnlich nur in einem einzigen Verhältnifs mit organischen Säuren, und hat weit weniger Neigung basische Salze mit ihnen zu bilden, als z. B. das Bleioxyd.

Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs manche Silberoxydverbindungen mit organischen Säuren mehr oder weniger stark verpuffen, wie z. B. die Verbindungen des Silberoxyds mit der Oxalsäure, der Mellithsäure, der Citronensäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure, der Fumarsäure, der Chelidonsäure und anderen organischen Säuren. Mehrere von den organischen Säuren geben in ihren Verbindungen mit Silberoxyd nach dem Erhitzen nicht metallisches Silber, sondern Kohlensilber, dessen Kohlengehalt selbst beim freien Luftzutritt nicht vollständig verbrennt; beim Lösen des Silbers in Salpetersäure bleibt die Kohle aber zurück. Manchmal bleibt auch nach dem Glühen einiger Verbindungen des Silberoxyds mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen Cyansilber zurück, das erst durch stärkeres Glühen in reines Silber verwandelt wird.

Bestimmung des Silbers durch Kupelliren. — Um den Gehalt an Silber in Legirungen mit unedlen Metallen, namentlich, wenn dasselbe mit Kupfer verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich schon seit den ältesten Zeiten einer Operation, welche man das Kupelliren nennt. Sie besteht wesentlich darin, dafs man die unedlen Metalle, welche mit dem Silber verbunden sind, nach einem Zusatze von Blei bei erhöhter Temperatur unter vollständigem Zutritt der Luft oxydirt. Das gebildete Bleioxyd verbindet sich mit den Oxyden der andern unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse, die sich in die Poren der angewandten Kupelle einzieht, während das Silber metallisch zurückbleibt und nach dem Erkalten gewogen werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten Zwecke hinreichend genaues Resultat, etwas Silber indessen geht mit

Digitized by Google

den schmelzenden Oxyden der unedlen Metalle in die Masse der Kupelle. Es mufs indessen hier bemerkt und hervorgehoben werden, dafs in vielen Substanzen, z. B. im Bleiglanz, Spuren von Silber lange nicht mit der Sicherheit auf nassem Wege aufgefunden werden können, als durch die Kupellation, wobei aber immer zu berücksichtigen ist, dafs man sich bei derselben eines Bleis bedienen mufs, welches vollkommen silberfrei ist.

Trennung des Silbers vom Quecksilber. — Ist in einer salpetersauren Lösung Quecksilberoxyd neben Silberoxyd, so trennt man beide durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorsilber gefällt wird. Man vermeidet dabei einen zu grofsen Ueberschufs an Chlorwasserstoffsäure; auch mufs die Lösung vorher verdünnt werden. Nachdem das Chlorsilber, das eine kleine Menge von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält, sich abgeschieden hat, giefst man die überstehende Flüssigkeit von demselben ab, erhitzt es mit etwas Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, fügt dann Wasser hinzu und filtrirt*). Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber nach früher erörterten Methoden am besten durch phosphorichte Säure (S. 185) oder durch Schwefelwasserstoff. — Je weniger die Lösung beider Metalle freie Salpetersäure enthält, um so mehr wird mit dem Chlorsilber basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, das sogar oft das Chlorsilber schwach gelblich färben kann.

Wenn neben dem salpetersauren Quecksilberoxyd auch salpetersaures Quecksilberoxydul vorhanden ist, so fällt mit dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür. Ist die Lösung sehr verdünnt, so ist es schwer durch Erhitzen mit Salpetersäure das Oxydul zu Oxyd zu oxydiren, und es ist deshalb vorzuziehen nach der Fällung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das mit dem Chlorsilber gemengte Quecksilberchlorür durch Erhitzen mit Königswasser in Quecksilberchlorid zu verwandeln, und das Chlorsilber zu reinigen.

Wenn man zu einer salpetersauren Lösung von Silber- und Quecksilberoxyd Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium hinzufügt, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Chlorsilber, wenn das Quecksilberoxyd vollständig in Chlorid verwandelt ist.

Die Trennung des Silberoxyds vom Quecksilberoxyd kann auch sehr gut durch Cyanwasserstoffsäure bewirkt werden, die man in ihrer wäfsrigen oder auch weingeistigen Lösung anwenden kann. Es wird dadurch Cyansilber gefällt, das man auf die S. 197 angegebene Weise behandelt. Statt der Cyanwasserstoffsäure kann man auch Cyankalium

*) Man kann auch das Chlorsilber mit etwas essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak und einer sehr kleinen Menge von Salpetersäure behandeln, wodurch das salpetersaure Quecksilberoxyd zersetzt und vom Chlorsilber getrennt wird.

Digitized by Google

anwenden, und darauf das Ganze mit Salpetersäure übersättigen. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff.

Ist indessen in der Lösung neben Quecksilberoxyd auch Oxydul enthalten, so wird durch Cyanwasserstoffsäure Cyansilber mit metallischem Quecksilber gemengt gefällt. Nachdem sich der Niederschlag gesenkt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, und das Cyansilber längere Zeit mit Salpetersäure erhitzt, um das Quecksilber aufzulösen. Man fügt darauf Wasser und noch etwas Cyanwasserstoffsäure hinzu. Wenn das Cyansilber rein weifs ist, so filtrirt man, ist es noch etwas graulich, so mufs die Behandlung mit Salpetersäure wiederholt werden.

Hat man bei Untersuchungen durch Schwefelwasserstoff Silber und Quecksilber gemeinschaftlich als Schwefelmetalle gefällt, so kann man das Gewicht derselben auf einem gewogenen Filtrum bei 100° bestimmen. Man nimmt darauf eine gewogene Menge vom Filtrum, und glüht dieselbe in einem Porcellantiegel, zuletzt in einem Strome von Wasserstoffgas; es bleibt metallisches Silber zurück. Hierbei mufs man überzeugt sein, dafs das Quecksilber vollständig als Oxyd vorhanden war, als die Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt wurden, und dafs die Schwefelmetalle rein von eingemengtem Schwefel sind.

Will man indessen die Menge des Quecksilbers neben der des Silbers unmittelbar bestimmen, so kann man sich eines Verfahrens bedienen, das man auch bei der Scheidung des Quecksilbers von vielen anderen Metallen anwenden kann, deren Chlorverbindungen nicht oder sehr schwer flüchtig sind. Man leitet über die erhitzten Schwefelmetalle in einer Kugelröhre einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorgas in einem Apparate wie er weiter unten bei der Analyse der Schwefelmetalle durch Chlorgas beschrieben ist. Man treibt die flüchtigen Chlorverbindungen in eine Vorlage mit Wasser, in welchem sich das Quecksilberchlorid auflöst, so wie auch der Chlorschwefel, dieser indessen mit Zurücklassung von Schwefel, der durch längeres Behandeln mit Chlorgas oft auch ganz aufgelöst wird, sonst nach längerem Stehen an einem mäfsig erwärmten Orte, nachdem er seine anfänglich weiche Consistenz verloren hat, abgesondert werden kann. In der Lösung kann das Quecksilber, nachdem das freie Chlor durch Erwärmen mit etwas Chlorammonium entfernt ist, durch phosphorichte Säure als Chlorür oder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber gefällt werden. Das Silber bleibt als Chlorsilber in der Kugelröhre zurück, in welcher es gewogen wird *).

*) Man kann es dann durch Erhitzen in Wasserstoff in metallisches Silber verwandeln, und als solches in Salpetersäure auflösen.

Digitized by Google

Auf eine leichte Weise kann man durch Salpetersäure das Schwefelquecksilber vom Schwefelsilber wie vom Schwefelwismuth trennen (S. 192); ein Verfahren, das man namentlich mit Vortheil benutzen kann, wenn man bei Analysen kleine Mengen beider erhalten hat. Bei gröfseren Mengen ist dasselbe weniger anwendbar, da durch langes Erhitzen Spuren von Quecksilber gelöst werden können.

Aus einem Amalgam von Silber und Quecksilber kann durch Erhitzen in einem kleinen Porcellantiegel das Quecksilber vollständig verflüchtigt werden.

Trennung des Silbers vom Kupfer. — Diese Trennung, welche sehr häufig unternommen werden mufs, da das gewöhnliche Arbeitssilber aus Silber und Kupfer besteht, wird durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt, oder das Silber wird maafsanalytisch durch eine Lösung von Chlornatrium bestimmt, nachdem man die Legirung beider Metalle in Salpetersäure gelöst hat. Bestimmt man das Chlorsilber seinem Gewichte nach, so kann in der abfiltrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Die Trennung beider Oxyde kann auch durch Cyankalium geschehen. Zu der Lösung fügt man, wenn sie viele freie Säure enthält, kohlensaures Alkali und dann Cyankalium, bis dafs der zuerst entstandene Niederschlag wiederum aufgelöst ist, fügt dann Salpetersäure in geringem Ueberschufs hinzu und bestimmt das gefällte Cyansilber auf die S. 197 beschriebene Weise; das Cyankupfer löst sich im Ueberschufs der Salpetersäure. Um das Kupferoxyd in der abfiltrirten Lösung zu bestimmen, wird dieselbe mit Schwefelsäure versetzt und so lange abgedampft, bis kein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure mehr wahrzunehmen ist, worauf man durch Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer fällt. — Die Trennung kann auch so bewirkt werden, dafs man zu der Lösung beider Metalle in einem Ueberschufs von Cyankalium Schwefelammonium hinzufügt, oder durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Hierdurch wird nur das Silber als Schwefelsilber gefällt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt und so lange abgedampft, bis kein Geruch nach Cyanwasserstoff mehr zu bemerken ist, und dann erst fällt man das Kupfer (Fresenius).

Trennung des Silberoxyds vom Uran. — Sie kann sowohl durch Chlorwasserstoffsäure als auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden.

Trennung des Silberoxyds vom Wismuthoxyd. — Auch diese Trennung kann durch Chlorwasserstoffsäure bewerkstelligt werden, wenn man nur dafür sorgt, dafs in der Lösung hinreichend Salpetersäure vorhanden ist, damit kein basisches Chlorwismuth fällt. Der Si-

Digitized by Google

cherheit wegen kann man das Chlorsilber, nachdem man die überstehende geklärte Flüssigkeit davon abgegossen hat, mit verdünnter Salpetersäure erhitzen, um etwa gefälltes basisches Chlorwismuth aufzulösen, dann Wasser, aber nicht in zu grofser Menge, hinzufügen, und das Chlorsilber nicht mit reinem Wasser, sondern mit Wasser auswaschen, zu dem etwas Salpetersäure hinzugefügt ist; zuletzt entfernt man diese noch durch reines Wasser. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak der Sättigung nahe gebracht, und dann durch Wasser basisches Chlorwismuth gefällt.

Wenn man zu der Lösung Weinsteinsäure setzt, dann Ammoniak (oder ein anderes Alkali) im Ueberschufs, so fällt nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure auch durch Wasser kein basisches Chlorwismuth, sondern nur Chlorsilber. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man dann das Wismuth nur durch Schwefelwasserstoff als Schwefelwismuth fällen.

Die Trennung des Silberoxyds vom Wismuthoxyd kann auch durch Cyankalium bewirkt werden. Man fügt zu der Lösung, nachdem sie verdünnt worden ist, kohlensaures Natron in einem geringen Ueberschufs, setzt dann Cyankalium hinzu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt das ungelöste Wismuthoxyd (das Kohlensäure enthält) und wäscht es aus. Man kann unmittelbar durch Schmelzen mit Cyankalium die Menge des Wismuths darin bestimmen (S. 164), oder man löst es in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Lösung durch vieles Wasser basisches Chlorwismuth. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Silber durch Uebersättigung mit Salpetersäure als Cyansilber.

Trennung des Silberoxyds vom Bleioxyd. — Auch selbst vom Bleioxyd läfst sich das Silberoxyd, ungeachtet der Schwerlöslichkeit des Chlorbleis, durch Chlorwasserstoffsäure trennen. Die Lösung mufs indessen sehr verdünnt sein, und es ist ein zu grofser Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden, weil in dieser das Chlorblei schwerlöslicher als in reinem Wasser ist. Es ist vortheilhaft essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak zu der Lösung zu setzen, und dann erst Chlorwasserstoffsäure, weil dadurch das Chlorblei weit leichter gelöst bleibt; man kann ferner das Ganze erwärmen, um auch dadurch die Löslichkeit des Chlorbleis zu befördern.

Das Chlorsilber wird am besten mit heifsem Wasser ausgewaschen. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Bleioxyd, wenn essigsaures Alkali hinzugesetzt worden ist, mit Schwefelwasserstoff als Schwefelblei und nicht mit Schwefelsäure, weil das schwefelsaure Bleioxyd in den essigsauren Alkalien in einem nicht geringen Maafse auflöslich ist.

Man hat vorgeschlagen, das Silberoxyd vom Bleioxyd auf die

Digitized by Google

Weise zu trennen, dafs man zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, und darauf sogleich eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniak. Dieses löst das Chlorsilber auf, während das Blei als basisches Chlorblei ungelöst zurückbleibt. In demselben bestimmt man am besten die Menge des Bleis durch Schmelzen mit Cyankalium (S. 157). Aus der ammoniakalischen Lösung des Chlorsilbers wird durch Uebersättigung mit Salpetersäure das Chlorsilber gefällt. — Diese Methode der Trennung giebt indessen nicht sehr genaue Resultate.

Eine andere Trennung des Bleis vom Silber in der Auflösung beider in Salpetersäure, kann durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure bewirkt werden. Diese fällt nur das Silber als Cyansilber; aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure mit einem Zusatze von Alkohol. Wendet man eine alkoholische Lösung der Cyanwasserstoffsäure an, so mufs die Lösung der Oxyde mit nicht zu wenig Wasser verdünnt werden, damit sich nicht salpetersaures Bleioxyd niederschlagen kann.

Statt durch freie Cyanwasserstoffsäure kann die Trennung des Bleioxyds vom Silberoxyd auch durch Cyankalium statt finden, und zwar auf dieselbe Weise, wie die des Silbers vom Wismuth vermittelst Cyankaliums (S. 202). Das Bleioxyd bleibt als kohlensaures Bleioxyd ungelöst; da es aber alkalihaltig sein kann, so kann man es mit Cyankalium schmelzen, oder in Salpetersäure auflösen und als kohlensaures oder als schwefelsaures Bleioxyd fällen und bestimmen.

Trennung des Silberoxyds vom Cadmiumoxyd. — Sie geschieht ohne die mindesten Schwierigkeiten durch Chlorwasserstoffsäure. Die Trennung kann auch vermittelst des Cyankaliums bewerkstelligt werden, und zwar auf ähnliche Weise wie die Trennung des Silbers vom Kupfer (S. 201). Hat man nämlich die Oxyde in einem Ueberschufs von Cyankalium aufgelöst, so fällt man aus der Lösung das Cyansilber durch Salpetersäure; das Cyancadmium bleibt in einem Ueberschufs der Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung wird es durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelcadmium gefällt.

Trennung des Silbers vom Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Die Trennung geschieht vollständig und sicher durch Chlorwasserstoffsäure, durch welche nur Chlorsilber gefällt wird.

Aber auch durch Schwefelwasserstoffgas kann das Silberoxyd von diesen Oxyden geschieden werden, wenn man die Lösung vorher durch Salpetersäure oder Schwefelsäure sauer macht.

Bei der Trennung des Silberoxyds vom Zinkoxyd wendet man besser Chlorwasserstoffsäure als Schwefelwasserstoffgas an.

Trennung des Silbers von den Erden und den Alkalien. — Auch diese geschieht durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelwasserstoff.

Digitized by Google

XXXI. Palladium.

Bestimmung des Palladiums als Cyanpalladium. — Das Palladium kann aus seinen Lösungen, in welchen es entweder als Chlorür oder als salpetersaures Oxydul enthalten ist, durch eine Lösung von Quecksilbercyanid als Cyanpalladium gefällt werden, und diese Methode wurde schon von dem Entdecker des Palladiums angewandt, um es von den im Platinerze begleitenden Metallen zu trennen. Enthält die Auflösung des Chlorürs viel freie Chlorwasserstoffsäure, so mufs sie zuerst mit kohlensaurem Natron so abgestumpft werden, dafs sie noch merklich sauer reagirt, dann fügt man Cyanquecksilber im Ueberschufs hinzu und erhitzt so lange bei gelinder Wärme, bis der Geruch nach freier Cyanwasserstoffsäure (durch welche etwas von dem gefällten Cyanpalladium aufgelöst werden könnte) verschwunden, und die anfangs freie Chlorwasserstoffsäure Quecksilberchlorid gebildet hat. Der Niederschlag ist voluminös und verstopft leicht die Poren des Filtrums; es ist daher zweckmäfsig ihn möglichst schon vor dem Filtriren durch Decantiren auszuwaschen. Es ist nicht rathsam ihn auf einem gewogenen Filtrum zu sammeln, da er oft etwas Quecksilber enthalten kann. Durch starkes Glühen verwandelt er sich in metallisches Palladium, das durch Wasserstoff reducirt werden mufs, da es sich während des Glühens etwas oxydirt. Vor dem Glühen mufs das Cyanpalladium gut getrocknet werden, da die zusammenhängenden Stücke (die getrockneter Thonerde gleichen) stark beim Erhitzen decrepitiren, wenn sie noch etwas Feuchtigkeit enthalten. Man mufs beim Glühen eine starke Hitze anwenden, und es ist zweckmäfsig dazu ein kleines Gebläse anzuwenden. Durch die erste Einwirkung der Hitze verwandelt sich das Cyanpalladium in Paracyanpalladium.

Fällt man das Cyanpalladium aus der Lösung des salpetersauren Oxyduls, so ist es kaum nöthig, dieselbe durch eine Lösung von kohlensaurem Natron abzustumpfen, da die freie Salpetersäure weniger den Ueberschufs des Quecksilbercyanids zersetzt, als die Chlorwasserstoffsäure. Der Niederschlag ist auch von anderer Beschaffenheit; er ist mehr gelblichweifs, nicht schleimig, sondern käsig, läfst sich leicht und schnell mit heifsem Wasser auswaschen, und bildet beim Trocknen keine glasartigen Stücke. Er enthält etwas basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd, oder auch nach längerem Auswaschen Quecksilberoxyd.

Man erhält sehr genaue Resultate. Hat man indessen eine saure Lösung des Palladiums durch kohlensaures Natron so gesättigt, dafs

Digitized by Google

das Alkali auch nur sehr wenig vorwaltet, so bleibt viel Palladium gelöst.

Bestimmung des Palladiums als Palladiumjodür. — Man kann das Palladium zwar nicht gut aus der Lösung des Chlorürs, wohl aber aus der des salpetersauren Oxyduls vermittelst Jodwasserstoffsäure als Palladiumjodür fällen, aber diese Methode kann nur in wenigen Fällen angewandt werden, um das Palladium von andern Metallen zu scheiden. Denn sind in der Palladiumlösung Salze, namentlich alkalische, in nicht unbedeutender Menge enthalten, so kann das Palladium durch Jodwasserstoffsäure nicht gefällt werden. Ist dies aber nicht der Fall, so kann das Palladium aus einer mit vielem Wasser verdünnten Lösung vollständig durch Jodwasserstoffsäure gefällt werden, selbst wenn diese, wie dies gewöhnlich der Fall ist, von brauner Farbe durch aufgelöstes Jod ist. Man mufs die Palladiumlösung vor und nicht nach dem Zusetzen von Jodwasserstoffsäure mit vielem Wasser verdünnen. Auch mufs man einen Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure vermeiden, weil dadurch, besonders in nicht verdünnter Lösung, etwas Palladiumjodür aufgelöst werden kann. Statt der Jodwasserstoffsäure darf nicht Jodkalium zur Fällung angewandt werden, weil in einem auch nur kleinen Ueberschufs desselben das Palladiumjodür merklich löslich ist, jedoch weniger in sehr verdünnten Lösungen. Es ist am zweckmäfsigsten, den Niederschlag in einem kleinen Porcellan- oder Platintiegel (der nicht dadurch angegriffen wird) erst an der Luft, und dann in Wasserstoff zu glühen, wodurch man metallisches Palladium erhält. Das Palladiumjodür kann zwar auch auf einem gewogenen Filtrum gewogen werden, doch darf es dann nur bei einer Temperatur von 80° bis 90° getrocknet werden, weil bei langem Trocknen bei 100° etwas Jod daraus verflüchtigt werden kann, dessen Menge indessen aber unbedeutend ist.

Fällt man das Palladium aus einer Chlorürlösung durch Jodwasserstoffsäure, so bleibt etwas Palladium gelöst.

Fällung des Palladiums als Schwefelpalladium. — Von allen Platinmetallen ist das Palladium das, welches aus seiner Lösung am leichtesten und vollständigsten vermittelst des Schwefelwasserstoffgases als Schwefelpalladium gefällt und dadurch von mehreren Metallen, namentlich vom Eisen getrennt werden kann. Es ist indessen nicht möglich, aus dem Gewichte des erhaltenen getrockneten Schwefelpalladiums das Gewicht des Palladiums mit Sicherheit zu berechnen. Man erhält immer mehr Schwefelmetall, als man der Berechnung nach erhalten sollte, auch wenn man darauf gesehen hat, dafs das Palladium nicht zum Theil als Chlorid in der Lösung enthalten war. Wird das erhaltene Schwefelpalladium nach dem Trock-

Digitized by Google

nen auch in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bei Weifsglühhitze geglüht, so verliert es den gröfsten Theil aber nicht die ganze Menge des Schwefels. Ein solches schwefelhaltiges Palladium schmilzt weit leichter, als reines Palladium, bei einer schwachen Rothglühhitze, während Palladium mit mehr Schwefel verbunden. bei dieser Temperatur nicht schmelzbar ist. Das Schwefelpalladium läfst sich daher wegen dieser Leichtschmelzbarkeit nicht gut rösten; das Geröstete kann durch Königswasser gelöst, und aus dieser Lösung Cyanpalladium gefällt werden.

Trennung des Palladiums von andern Metallen. — Durch die Löslichkeit des Palladiums in Salpetersäure kann dasselbe von mehreren Metallen, namentlich von den meisten Platinmetallen, getrennt werden. Es ist jedoch zu bemerken, dafs, wenn das Palladium mit diesen Metallen in kleiner Menge förmlich legirt ist, es der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen kann. Man bestimmt die Menge des aufgelösten Palladiums, indem man die salpetersaure Lösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse stark glüht. Es bleibt dann metallisches Palladium zurück, das in Wasserstoff noch einmal geglüht werden mufs.

Von einigen Metallen, namentlich von einigen edlen, kann das Palladium durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali getrennt werden; es wird dadurch oxydirt, aufgelöst. und in schwefelsaures Oxydul verwandelt. Schon durch einmaliges Schmelzen, nachheriges Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure und darauf nochmaliges Schmelzen kann das Palladium, wenn es nicht in zu grofser Menge vorhanden ist, vollständig aufgelöst werden; die geschmolzene Masse löst sich ganz in Wasser auf.

Nach den beschriebenen Methoden, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, läfst sich das Palladium von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kommt es zusammen im Platinerz vor. Die Trennung beider Metalle kann auf folgende Weise geschehen: Man fällt sie gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht (gemeinschaftlich mit dem Filtrum) so lange als sich noch schweflichte Säure entwickelt. Durch die Mengung mit Schwefelkupfer läfst sich das Schwefelpalladium nicht besser rösten als für sich; es wird durch Rösten das Schwefelkupfer leicht oxydirt, aber in dem Gerösteten sieht man deutlich die geschmolzenen Kugeln von Schwefelpalladium. Man behandelt das Ganze mit Königswasser. die Lösung wird mit Chlorkalium versetzt und bis zur Trocknifs abgedampft, man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid, nicht Palladiumchlorür, enthält. Die beiden ersten

Digitized by Google

dieser Salze werden durch Alkohol vom spec. Gewicht 0,83 ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, wird auf einem gewogenen Filtrum mit Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen, und das Palladium daraus berechnet. Man kann auch die Salzmasse, nachdem man das Kaliumkupferchlorid durch Alkohol ausgezogen hat, in Wasserstoff erhitzen, und das metallische Palladium wägen. Dieses Verfahren verdient den Vorzug, weil das Chlorkalium sich etwas schwer durch Alkohol ausziehen läfst. Die alkoholische Lösung des Kupferoxyds enthält eine Spur von Palladium, welche indessen vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols abgedampft, die Salzmasse in Wasser gelöst, und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. (Berzelius).

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist das Palladium als Chlorid oder als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, so kann die Trennung schon dadurch bewirkt werden, dafs man die Verbindung einer starken Glühhitze aussetzt, durch welche das Chlorpalladium zu Metall reducirt wird, das nach dem Auswaschen gewogen werden kann. Dabei verflüchtigt sich aber mehr oder weniger von dem alkalischen Chlormetall. Es ist daher weit zweckmäfsiger, die Doppelverbindungen in einer Kugelröhre durch Wasserstoffgas bei nicht zu hoher Temperatur zu erhitzen bis das Chlorpalladium reducirt ist, und sich keine weifse Nebel mehr bilden, wenn man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab an das Ende des Apparats hält. Nachdem man nach dem völligen Erkalten das Wasserstoffgas in der Kugelröhre durch atmosphärische Luft ersetzt hat, wägt man die aus metallischem Palladium und dem alkalischen Chlorid bestehende Masse, behandelt sie mit Wasser, welches das alkalische Chlormetall auflöst, und bestimmt die Menge des Palladiums nach Glühen in Wasserstoff. In der vom Palladium abfiltrirten Flüssigkeit kann man noch unmittelbar die Menge des alkalischen Chlorids nach dem Abdampfen, oder die Menge des Chlors auf maafsanalytischem Wege bestimmen. — Wendet man bei dieser Operation nur eine schwache Hitze an, so dafs das Chlorkalium nicht schmilzt, so verflüchtigt sich nichts vom alkalischen Chlorid.

Statt in einer Kugelröhre kann man die Doppelverbindung in einem kleinen Porcellantiegel mit durchbohrtem Platindeckel in einem Wasserstoffstrome erhitzen. Die Anwendung dieses Apparates hat nur den Nachtheil, dafs man mit weniger Sicherheit als bei Anwendung einer Kugelröhre sich von der gänzlichen Zersetzung des Chlorpalladiums überzeugen kann.

Digitized by Google

XXXII. Rhodium.

Bestimmung des Rhodiums als Metall. — Aus den Lösungen des Sesquioxyds oder des Sesquichlorids, die fast allein bei Untersuchungen vorkommen, kann das Rhodium auf die Weise ausgeschieden werden, dafs man sie mit kohlensaurem Natron versetzt, die Flüssigkeit abdampft, und die trockne Masse in einem Platintiegel glüht, oder auch nur stark erhitzt. Nach Behandlung derselben mit Wasser bleibt Rhodiumsesquioxyd zurück, das man auf dem Filtrum zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser wäscht, worauf man es nach dem Glühen in einem kleinen Porcellantiegel durch Erhitzen in Wasserstoff reducirt. Die Reduction wird so leicht bewirkt, dafs es kaum nothwendig ist, dabei Wärme anzuwenden. — Man kann auch das Sesquioxyd vor der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure durch Wasserstoff reduciren, und das Metall darauf mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser auswaschen.

Man kann das Sesquioxyd aus den Lösungen auch durch Kalihydrat fällen, wenn man einen Ueberschufs des Fällungsmittels vermeidet und das Ganze bis zum Kochen erhitzt. Das mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser ausgewaschene Sesquioxyd wird ebenfalls durch Wasserstoff reducirt.

Trennung des Rhodiums von andern Metallen. — Die Abscheidung des Rhodiums von andern Metallen, namentlich von denen, mit welchen es gemeinschaftlich in den Platinerzen vorkommt, beruht besonders auf folgenden Eigenschaften des Rhodiums und seiner Verbindungen.

Das Rhodiumammoniumsesquichlorid ist in einer concentrirten (aber nicht gesättigten) Auflösung von Chlorammonium auflöslich, während die Ammoniumdoppelsalze anderer Platinmetalle, namentlich die des Platins, des Iridiums, des Osmiums und des Rutheniums darin unlöslich sind.

Das metallische Rhodium ist in Salpetersäure unlöslich, während die unedlen Metalle, so wie Palladium, Silber und Quecksilber darin auflöslich sind.

Das metallische Rhodium ist, wenn es nicht legirt, sondern nur gemengt mit andern Metallen ist, nicht nur in allen einfachen Säuren, sondern selbst in Königswasser unlöslich, während Platin und Gold darin auflöslich sind.

Endlich sind die Verbindungen des Rhodiumsesquichlorids mit den alkalischen Chloriden, namentlich mit dem Chlornatrium, in Alkohol unlöslich, während die Natriumdoppelsalze der Chloride des

Platins, des Iridiums *), des Kupfers und des Eisens in Alkohol auflöslich sind **).

Das Doppelsalz von salpetrichtsaurem Rhodiumsesquioxyd mit salpetrichtsaurem Kali ist in Alkohol nicht löslich, während das entsprechende Ruthensalz darin auflöslich ist. (Gibbs).

Rhodiumsesquichlorid giebt, wie Iridiumsesquichlorid, mit Luteokobaltchlorid einen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag, während die Verbindungen des Luteokobaltchlorids mit Ruthenbichlorid, Platinbichlorid, Ruthensesquichlorid und Palladiumchlorür darin auflöslich sind. (Gibbs).

Auflösung des Rhodiums und Trennung desselben von mehreren andern Metallen. Man mufs, wenn das metallische Rhodium mit andern Metallen gemengt oder verbunden ist, die Masse mit Chlornatrium gemengt bei anfangender Glühhitze einem Strome von getrocknetem Chlorgas aussetzen. Aus der erkalteten Masse werden die entstandenen Doppelsalze der anderen Metalle durch Alkohol gelöst, während das Natriumrhodiumsesquichlorid ungelöst zurückbleibt. Auf diese Weise wird das Rhodium namentlich am besten aus dem Metallgemenge ausgeschieden, welches aus der Lösung der Platinerze, nach Abscheidung des Ammoniumplatinbichlorids, durch metallisches Zink oder Eisen gefällt ist.

Eine andere eigenthümliche Methode haben Deville und Debray angegeben, um in dem erhaltenen Metallgemenge das Rhodium zu bestimmen. Nach ihnen wird dasselbe mit einem gleichen Gewicht von metallischem Blei und dem doppelten Gewichte von Bleiglätte geschmolzen. Wenn der Tiegel stark rothglühend, und die Glätte sehr flüssig ist, rührt man ein- oder zweimal um, und läfst das Ganze erkalten. Man trennt darauf den Bleiregulus, der alle Metalle des Gemenges enthält, welche minder oxydirbar als das Blei sind; er wird gut gereinigt und mit Salpetersäure behandelt, welche mit einem gleichen Gewichte von Wasser verdünnt ist; diese löst daraus das Blei, das Kupfer, das Palladium und auch etwas Rhodium auf. Wie in dieser

*) Das Natriumiridiumbichlorid wird indessen leicht durch Alkohol in das Sesquichlorid verwandelt, das in Alkohol unlöslich ist.

**) Auf diese Weise wurde das Rhodium schon von Wollaston ausgeschieden. Nachdem derselbe nämlich die Lösung des Platinerzes in Königswasser (in welcher Lösung das Rhodium enthalten ist, da es in dem Erze mit dem Platin förmlich legirt und dadurch löslich in Königswasser ist) mit kohlensaurem Natron gesättigt, und durch Quecksilbercyanid das Palladium gefällt hatte, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, um das überschüssige Quecksilbercyanid in Chlorid zu verwandeln, und bis zur Trocknifs abgedampft. Die trockne Masse wurde (fein gepulvert) mit Alkohol vom spec. Gewicht 0,83 behandelt, der die Doppelverbindungen des Chlornatriums mit den Chloriden aller darin enthaltenen Metalle mit Ausnahme der des Rhodiumsesquichlorids auflöste, welche als dunkelrothes Pulver zurückblieb und mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Auflösung das Rhodium bestimmt wird, ist weiter unten bei der Trennung des Rhodiums von diesen Metallen angegeben.

Diese Methode ist als Vorarbeit vortrefflich, denn es werden durch die Glätte die kieselsauren Verbindungen, die in dem metallischen Gemenge immer enthalten sind, aufgelöst und entfernt, und nach der Behandlung des Bleiregulus mit Salpetersäure kann man die darin unlöslichen Metalle auf die so eben erwähnte Weise mit Chlornatrium und Chlor behandeln, um das Rhodium von ihnen abzuscheiden. Deville und Debray geben aber eine andere Methode an, welche weiter unten bei der Analyse der Platinrückstände beschrieben ist, aber nach Claus fehlerhafte Resultate giebt.

Die Methode von Berzelius, das Rhodium von den andern Platinmetallen, das Palladium ausgenommen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zu trennen, ist nur zu empfehlen, wenn man sehr kleine Mengen von Rhodium aufzulösen hat. Das Rhodium wird von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali unter Entwicklung von schweflichter Säure als Sesquioxyd aufgelöst. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus; nach dem Erkalten ist es hell- oder dunkelgelb gefärbt. Das schwefelsaure Rhodiumsesquioxyd löst sich schnell in heifsem Wasser auf; die Lösung ist gelb. Gewöhnlich bleibt selbst nach zehn- bis zwanzigmaligem Schmelzen einer und derselben Menge der Verbindung noch viel Rhodium ungelöst.

Trennung des Rhodiums vom Palladium. — Wenn die Metalle in Lösung sind (das Palladium als Oxydul), so kann die Trennung durch Quecksilbercyanid geschehen. Wenn man beide Metalle durch Behandlung mit Chlornatrium und Chlor in Natriumchloridverbindungen verwandelt hat, so mufs man die Lösung in Wasser so lange erhitzen, bis sie nicht mehr nach freiem Chlor riecht, denn nur, wenn das Palladiumbichlorid gänzlich in Chlorür verwandelt ist, kann dasselbe vollständig durch Quecksilbercyanid gefällt werden. Die filtrirte Lösung, die das Rhodium enthält, kann nach der Methode von Wollaston behandelt werden (S. 209 Anmerkung).

Deville bewirkt die Trennung des Rhodiums vom Palladium, wie auch vom Kupfer und Eisen auf folgende Weise. Die Lösung wird mit Salpetersäure zuletzt in einem Porzellantiegel eingedampft, und der trockne Rückstand mit etwas Schwefelammonium befeuchtet und mit Schwefel bedeckt. Nach dem vollständigen Trocknen verschliefst man den Tiegel mit einem Deckel, bringt ihn in einen irdenen Tiegel, füllt den Zwischenraum mit Kohlenstückchen an und setzt den Tiegel einer lebhaften Rothglühhitze aus. Es bleibt im Tiegel metallisches Rhodium, metallisches Palladium (etwas Schwefel enthal-

Digitized by Google

tend) und Halbschwefelkupfer und Schwefeleisen zurück. Durch längeres Digeriren bei 70° mit concentrirter Salpetersäure werden Palladium, Kupfer und Eisen aufgelöst, während das Rhodium zurückbleibt. Deville bedient sich dieser Methode insbesondere, um in der etwas Rhodium enthaltenden Lösung, erhalten durch Behandeln des Bleiregulus mit Salpetersäure (S. 209), nach Entfernung des Bleis durch Eindampfen mit Schwefelsäure, das Rhodium von dem Palladium, Kupfer und Eisen zu trennen.

Trennung des Rhodiums vom Kupfer. — Beide Metalle sind in den Platinerzen enthalten. Aus einer Lösung scheidet man sie auf die Weise, dafs man durch dieselbe Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung leitet, worauf man die Flasche, in der dies geschehen, verschliefst und an einem warmen Orte 12 Stunden stehen läfst. Das Schwefelkupfer ist dann vollständig und das Schwefelrhodium gröfstentheils gefällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Erhitzen noch etwas Schwefelrhodium, welches den andern Schwefelmetallen hinzugefügt wird. Diese werden in noch feuchtem Zustand in einem Platintiegel geröstet, so lange als sich noch schweflichte Säure bildet. Die geröstete Masse wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, welche das Kupferoxyd auflöst, das durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann, während Rhodiumsesquioxyd ungelöst zurückbleibt. — In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch etwas Rhodium enthalten. Man kann es durch kohlensaures Natron auf die S. 208 angegebene Weise erhalten. Sämmtliches Sesquioxyd des Rhodiums wird nach der Reduction mit Wasserstoff und Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gewogen (Berzelius). Die von Deville angegebene Methode ist schon oben bei der Trennung des Rhodiums vom Palladium beschrieben.

Trennung des Rhodiums vom Blei. — Sie geschieht durch Schwefelsäure wie die des Kupfers vom Blei (S. 197).

Trennung des Rhodiums vom Eisen. — Das Rhodium kann vom Eisen, mit welchem es nicht nur in den Platinerzen vorkommt, sondern mit welchem es als Stahl legirt wird, in Lösungen auf folgende Weise getrennt werden: Aus der sauren Lösung fällt man durch Schwefelwasserstoff den gröfsten Theil des Rhodiums als Schwefelrhodium, das man durch Rösten in Sesquioxyd verwandelt. In der filtrirten Lösung wird das Eisenoxydul durch Salpetersäure zu Oxyd oxydirt, welches durch Ammoniak gefällt und nach dem Glühen gewogen wird. Es enthält noch Rhodiumsesquioxyd, und zwar in einem solchen Zustande, das es gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyd von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Es wird daher durch Wasserstoff reducirt, und das Metall durch Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die geringe Menge von Rhodium bleibt dabei ungelöst; durch

Digitized by Google

Glühen bildet sich Sesquioxyd, das man durch Wasserstoff reducirt. — Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodium, das durch kohlensaures Natron als Sesquioxyd ausgeschieden, und durch Wasserstoff reducirt werden kann.

Nach Deville verfährt man, wie bei der Trennung des Rhodiums vom Palladium angegeben ist.

Wird eine Rhodiumsesquioxydlösung durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in eine Sesquichloridlösung verwandelt (Th. I, S. 355), so kann durch kohlensaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur das Rhodium vom Eisenoxyd getrennt werden.

Trennung des Rhodiums von den alkalischen Metallen. — In den Verbindungen des Sesquichlorids des Rhodiums mit alkalischen Chlormetallen geschieht die Scheidung wie bei den ähnlichen Verbindungen des Palladiums (S. 207).

XXXIII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann aus seinen Sauerstoff- und Chlorverbindungen sehr leicht durch Erhitzen in Wasserstoffgas als Metall erhalten und als solches gewogen werden. Enthält die Verbindung Alkali, so kann dieses nach der Reduction durch Wasser ausgezogen werden.

Abscheidung des Iridiums als Sesquioxyd. — Aus einer Lösung des Iridiums, dasselbe mag als Sesquichlorid oder als Bichlorid in derselben enthalten sein, wird dasselbe am besten durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt. Man setzt einen Ueberschufs des kohlensauren Alkalis hinzu, dampft bis zur Trocknifs ab, und erhitzt bis zum schwachen Glühen. Die geglühte Masse wird mit Wasser und darauf, um das Alkali zu entfernen, mit Königswasser behandelt, wobei Iridiumsesquioxyd ungelöst zurückbleibt. Man reducirt dasselbe durch Wasserstoff.

Wenn man durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter das Iridium in iridiumsaures Kali verwandelt, und dieses durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung in Iridiumbichlorid übergeführt hat, so kann auch aus dieser Lösung Iridiumsesquioxyd auf die so eben angegebene Weise ausgeschieden werden.

Trennung des Iridiums von andern Metallen. Die Trennung des Iridiums von andern ihm ähnlichen Metallen, namentlich von den andern Platinmetallen, beruht vorzüglich auf folgenden Eigenschaften einiger seiner Verbindungen:

Die Doppelverbindungen des Iridiumbichlorids mit dem Chlorkalium und dem Chlorammonium sind in starkem, besonders in ätherhaltigem, Alkohol unlöslich, eine Eigenschaft, welche sie mit den ana-

Digitized by Google

logen Verbindungen des Platins und des Osmiums, wie mit denen des Rhodiumsesquichlorids gemein haben*), (die analogen Verbindungen mit Chlornatrium sind in Alkohol löslich, die des Rhodiumsesquichlorids ausgenommen**).

Die Doppelverbindungen des Iridiumbichlorids mit dem Chlorkalium und dem Chlorammonium sind in concentrirten wässerigen Lösungen von Chlorkalium und von Chlorammonium unlöslich, wie die analogen Verbindungen des Platinbichlorids und des Osmiumbichlorids, so wie die des Ruthensesquichlorids.

Die Doppelverbindung des Iridiumsesquichlorids mit Chlorammonium ist in einer Lösung von Chlorammonium löslich, wie die analoge Verbindung des Rhodiumsesquichlorids, so wie auch die des Palladiumchlorürs mit Chlorammonium.

Die Auflösungen der salpetrichtsauren Doppelsalze des Iridiumsesquioxyds mit den Alkalien werden durch Schwefelnatrium selbst beim Kochen nicht gefällt (Gibbs).

Die Doppelverbindung des Iridiumsesquichlorids mit Luteokobaltchlorid ist, wie die des Rhodiumsesquichlorids, in verdünnter heifser Chlorwasserstoffsäure unlöslich (Gibbs).

Das Iridium wie auch das Sesquioxyd desselben ist unlöslich in Königswasser, eine Eigenschaft, welche es besonders nur mit dem Rhodium theilt, wobei indessen zu bemerken ist, dafs durch die Unlöslichkeit in Königswasser das Iridium von den in Königswasser löslichen Metallen, wie z. B. vom Platin, nur dann getrennt werden kann, wenn es mit denselben als feines Pulver gemengt ist, eine Mengung, welche bei Analysen häufig erhalten wird. Ist aber das Iridium in kleinen Mengen mit jenen Metallen förmlich legirt, so verliert es die Eigenschaft der Unlöslichkeit in Königswasser, und dies ist der Grund, weshalb bei der Lösung des Platinerzes in Königswasser die kleinen Mengen des Iridiums (und des Rhodiums) in derselben enthalten sind***).

Da die Löslichkeit der Doppelverbindung des Iridiumsesquichlorids mit Chlorammonium in einer concentrirten Lösung von Chlorammonium bei der Analyse der Platinerze zur Trennung des Iridiums benutzt wird, und man andrerseits bei der Lösung in Königswasser

*) Die Doppelsalze des Iridiumbichlorids werden durch Alkohol in die Sesquichloriddoppelsalze verwandelt, welche indessen in Alkohol auch unlöslich sind.

**) Das in Alkohol lösliche Natriumiridiumbichlorid wird durch den Alkohol in das Sesquichloriddoppelsalz verwandelt, das in Alkohol unlöslich ist, und daher oft das Rhodiumdoppelsalz verunreinigen kann.

***) Andrerseits verlieren andere Metalle, die löslich in Königswasser sind, wie z. B. das Platin, diese Eigenschaft, wenn sie mit gröfseren Mengen von Iridium legirt sind, wie solche Legirungen von Deville dargestellt worden sind.

Digitized by Google

das Iridium als Bichlorid erhält, so ist es wichtig zu wissen, wodurch das Bichlorid am leichtesten in Sesquichlorid übergeht.

Schon Th. I, S. 360 ist angegeben, unter welchen Verhältnissen diese Umwandlung erfolgt. Bei einer quantitativen Bestimmung ist es am zweckmäfsigsten, die Verwandlung des Bichlorids in Sesquichlorid durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch salpetrichtsaures Kali zu bewirken. Das Schwefelwasserstoffwasser mufs nicht in zu grofser Menge und bei erhöhter Temperatur angewandt werden, um die Bildung von Schwefeliridium zu vermeiden. Dasselbe mufs auch bei Anwendung des salpetrichtsauren Kalis geschehen, wenn die Bildung des salpetrichtsauren Doppelsalzes nicht bezweckt werden soll.

Andrerseits kann man in der Lösung das Sesquichlorid sehr leicht durch Salpetersäure und Königswasser, so wie durch Chlorgas in Bichlorid verwandeln und dieses vollkommen durch Chlorammonium fällen, wodurch eine Trennung von Chloriden bewirkt wird, die in einer Lösung von Chlorammonium löslich sind.

Durch Schwefelwasserstoffgas kann ferner das Iridium aus sauren Lösungen beim Erhitzen als Schwefeliridium vollständig gefällt, und dadurch von vielen Metallen getrennt werden. Es gehört indessen ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoff zur Fällung des Iridiums, denn die erste Wirkung desselben ist die Verwandlung des Bichlorids in Sesquichlorid. Das Schwefeliridium mufs mit schwach saurem Wasser oder mit einer sehr verdünnten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen werden. Es löst sich schon in kalter Salpetersäure ohne Rückstand auf, und das Iridium kann aus dieser Lösung, wenn sie concentrirt ist, unter Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure durch Chlorammonium gefällt, und aus dem Ammoniumiridiumbichlorid durch Glühen metallisch dargestellt werden.

Trennung des Iridiums vom Palladium. — Wenn beide Metalle mit einander gemengt aber nicht legirt sind, können sie durch Salpetersäure von einander getrennt werden. Eine schwache Salpetersäure löst zwar das Palladium sehr schwer auf; bei der Trennung des Palladiums vom Iridium ist indessen anzurathen, sich zuerst einer Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,2 zu bedienen; wenn diese bei einer erhöhten Temperatur lange genug eingewirkt hat, giefst man sie vom Ungelösten ab, ersetzt sie durch eine etwas stärkere Salpetersäure, und wiederholt dies so lange, als die Säure noch gefärbt wird.

Auch durch Königswasser kann die Trennung beider Metalle bewirkt werden, aber auch nur, wenn die Metalle gemengt sind, nicht aber, wenn wenig Iridium mit sehr vielem Palladium förmlich legirt ist. Aber bei dieser Art der Trennung ist es nothwendiger als bei der Anwendung der Salpetersäure, eine schwache Säure anzuwenden, und diese so lange einwirken zu lassen, bis sie nichts mehr aufnimmt.

Digitized by Google

Man ersetzt sie dann durch neues Königswasser und fährt damit so lange fort, als die Säure noch gefärbt wird. Das Königswasser, welches man hierzu anwendet, verdünnt man mit zwei bis drei Theilen Wasser, wendet beim Erhitzen keine höhere Temperatur an, als ungefähr 80° und vermeidet das Kochen.

Da das Palladium durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oxydirt und aufgelöst wird, das Iridium aber nicht, so kann bei gemengten Metallen dieses verschiedene Verhalten zur Scheidung beider Metalle benutzt werden. Bei Legirungen kann vielleicht diese Art der Trennung sich nicht bewähren.

In Lösungen trennt man das Palladiumoxydul oder -chlorür vermittelst des Quecksilbercyanids vom Iridium, das, mag es als Sesquioxyd oder Bioxyd vorhanden sein, nicht davon gefällt wird.

Da die Doppelsalze des Bichlorids des Iridiums in gesättigten Lösungen von Chlorammonium nicht löslich sind, die Doppelsalze des Palladiumchlorürs hingegen darin löslich sind, so werden namentlich bei der Untersuchung der Platinerze, Iridium und Palladium auf diese Weise geschieden.

Nach Gibbs läfst sich ferner die Trennung beider Metalle durch salpetrichtsaures Natron und Schwefelnatrium, oder auch durch Luteokobaltchlorid bewirken. Man verfährt dabei so, wie es später bei der Trennung des Iridiums vom Ruthen angegeben ist.

Trennung des Iridiums vom Rhodium. — Es ist schon S. 210 angeführt, dafs es bei quantitativen Untersuchungen nicht gut möglich ist, das Rhodium vollständig durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufzulösen. Noch weniger kann man es auf diesem Wege vom Iridium trennen. Es findet sogar fast gar keine Lösung des Rhodiums statt, wenn nur wenig Rhodium mit vielem Iridium gemengt ist. Auch wenn ein Gemenge von Salzen beider Metalle mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wird, so scheiden sich die Metalle ab und es wird aus dem Gemenge der Metalle beim ferneren Schmelzen kein Rhodium aufgelöst.

Wie in metallischen Verbindungen das Iridium vom Rhodium getrennt werden kann, ist weiter unten bei der Analyse des Osmium-Iridiums beschrieben. In Auflösungen, welche das Iridium als Bichlorid und das Rhodium als Sesquichlorid enthalten, trennt man beide durch einen Ueberschufs einer mäfsig concentrirten aber nicht gesättigten Lösung von Chlorammonium, in welcher das Iridiumsalz fast unlöslich, das Rhodiumsalz aber löslich ist. (In einer gesättigten Lösung von Chlorammonium ist das Rhodiumsalz zu schwerlöslich.)

Diese Methode ist indessen schwierig auszuführen, wenn die Menge des Rhodiums nur gering ist. Eine bessere Methode ist von Gibbs beschrieben. Man behandelt, wie später bei der Trennung des Iridiums

vom Ruthen ausführlich angegeben ist, die Auflösung mit salpetrichtsaurem Natron, Schwefelnatrium und etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Rhodium vollständig als Schwefelrhodium abgeschieden wird. Das mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschene Schwefelrhodium wird mit dem Filtrum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter allmähligem Hinzufügen von Salpetersäure erhitzt, um alles Schwefelrhodium vollständig zu oxydiren, das man aus der Lösung durch kohlensaures Alkali oder Kalihydrat abscheidet (S. 208). Die vom Schwefelrhodium abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gekocht, wodurch Natriumiridiumbichlorid entsteht, das bei gewöhnlicher Temperatur mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium gefällt und damit ausgewaschen wird. Aus dem Ammoniumsalz wird durch Glühen metallisches Iridium dargestellt.

Trennung des Rhodiums von den alkalischen Metallen. Die Verbindungen des Sesquichlorids und des Bichlorids mit den alkalischen Chlormetallen werden bei der Analyse wie die des Chlorids des Palladiums behandelt (S. 207).

XXXIV. Osmium.

Bestimmung des Osmiums. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der grofsen Flüchtigkeit der Ueberosmiumsäure mit Schwierigkeiten verbunden. In einer Auflösung von Ueberosmiumsäure, wie man sie bei Analysen meistens erhält, kann man die Menge des Osmiums auf verschiedene Weise bestimmen. Wenn die Menge desselben nur gering ist, so ist es nach Berzelius am besten, das Osmium als Schwefelosmium abzuscheiden. Man versetzt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak oder Kali, so dafs sie nur noch schwach sauer ist, bringt sie in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, welche von der Flüssigkeit gefüllt sein mufs, und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis dasselbe im Ueberschufs vorhanden ist. Man verschliefst die Flasche und läfst das Schwefelosmium sich absetzen, was oft mehrere Tage dauert. Die klare Flüssigkeit giefst man ab, oder läfst sie durch einen Heber ablaufen, bringt das Schwefelosmium auf ein vorher gewogenes Filtrum und wäscht es aus. Beim Trocknen desselben mufs man vorsichtig sein, weil es sich zu stark erhitzt entzünden und als Ueberosmiumsäure und schweflichte Säure vollständig entweichen kann (Deville). Das getrocknete Schwefelosmium enthält etwas weniger Osmium, als es enthalten sollte, weil es Wasser zurückhält und sich während des Trocknens etwas oxydirt, es enthält 50 bis 52 Proc. Osmium.

Es ist fast unmöglich, die Menge des Osmiums aus dem Gewichte des getrockneten Schwefelosmiums mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, wenn man die Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoffgas

Digitized by Google

gefällt hat. Nach Fritsche und Struve verfährt man dabei folgendermafsen. Das getrocknete Schwefelosmium wird zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäuregas erhitzt, und nach dem Wägen durch Königswasser vollständig oxydirt; aus der Auflösung fällt man die entstandene Schwefelsäure vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des Schwefels im Schwefelosmium, wonach sich die Menge des Osmiums durch den Verlust ergiebt. — Man kann auch das im Kohlensäuregas getrocknete Schwefelosmium durch Wasserstoffgas in metallisches Osmium verwandeln, aber dies ist eine höchst mühsame Operation; denn wenn man auch länger als 12 Stunden ununterbrochen über das erhitzte Schwefelosmium Wasserstoffgas geleitet hat, so erhält man doch noch immer nachweisbare Spuren von Schwefelwasserstoff, und man hat keine vollkommene Gewifsheit, dafs die compacten Stücke, als welche man das Osmium erhält, nicht noch Schwefelmetall einschliefsen.

Claus macht darauf aufmerksam, dafs, wenn die Auflösung der Ueberosmiumsäure viel Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelwasserstoffgas nicht die ganze Menge des Osmiums als Schwefelosmium gefällt werden kann, selbst wenn die Säuren durch Alkalien abgestumpft werden. Er räth, in diesem Falle die Auflösung noch einmal der Destillation zu unterwerfen. Die Ueberosmiumsäure verflüchtigt sich weit früher, als die anderen Säuren, und kann also sehr gut von ihnen auf diese Weise getrennt werden. Es ist zwar durch die erneute Destillation ein geringer Verlust an Osmium zu befürchten; derselbe ist aber in jedem Falle weit unbeträchtlicher, als wenn man die Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoffgas aus einer Auflösung, die viel Säuren und Salze enthält, fällen wollte. Diese Bemerkung hat ihre vollkommene Richtigkeit, und es ist zu empfehlen, diesem Rathe zu folgen.

Nach Deville und Debray wird die Lösung von Ueberosmiumsäure, wie man sie durch Destillation erhalten hat, mit Ammoniak gesättigt; durch die Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, erhitzt sie darauf längere Zeit bis zum Kochen und filtrirt das Schwefelosmium. Sie reduciren das Osmium aus der Schwefelverbindung, indem sie es in einen Kohlentiegel legen, der gut mit seinem Deckel verschlossen wird; es wird dieser in einen schwer schmelzbaren irdenen Tiegel gesetzt, der ebenfalls mit einem guten Deckel versehen sein mufs, die Zwischenräume zwischen beiden Tiegeln werden mit Sand ausgefüllt. Das Ganze setzt man vier bis fünf Stunden hindurch einer Temperatur aus, bei welcher das Nickel schmelzen kann. Dadurch wird das Schwefelosmium in Osmium verwandelt, das metallisch glän-

Digitized by Google

zend, und von einer bläulichen Farbe ist, welche heller als die des Zinks erscheint; es läfst sich leicht zerreiben.

Ist die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dafs sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt diese Mengung in einem Porcellantiegel oder besser in einer Kugelröhre. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs entweichen, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches zwar nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben.

In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trocknifs abzudampfen, und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Nach Döbereiner kann man das Osmium durch Ameisensäure aus Flüssigkeiten, und selbst aus der Auflösung der Ueberosmiumsäure in Kali, metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver ausscheiden. — Diese quantitative Bestimmung des Osmiums gelingt indessen nicht gut.

In fester Form kann die Ueberosmiumsäure nicht ohne Anwendung von Wärme vermittelst des Wasserstoffgases reducirt werden; bei den niedrigeren Oxydationsstufen ist dies indessen der Fall.

Trennung des Osmiums von andern Metallen. — Wegen der Flüchtigkeit der Ueberosmiumsäure kann das Osmium von allen Metallen, wenn die Verbindung sich in Königswasser auflösen läfst, durch Destillation der Lösung getrennt werden. Man bewirkt die Auflösung und Destillation in einer tubulirten Glasretorte mit eingeschliffenem Stöpsel. Die Vorlage wird der Retorte sorgfältig angepafst und während der Destillation gut abgekühlt. Wenn der Inhalt der Retorte nicht mehr nach Ueberosmiumsäure riecht, so ist die Destillation beendet. Oft indessen befindet sich nicht die ganze Menge des Osmiums in der abdestillirten Flüssigkeit, besonders wenn die der Destillation unterworfene Lösung sehr viel Chlorwasserstoffsäure und nur wenig Salpetersäure enthielt. In allen Fällen ist es gut, noch-

Digitized by Google

mals Salpetersäure in die Retorte zu bringen und abzudestilliren, bis auch nach Zusatz von neuer Salpetersäure der Geruch der Ueberosmiumsäure nicht mehr auftritt.

Auf welche Weise aus den in Königswasser unlöslichen Verbindungen, besonders aus dem Osmium-Iridium das Osmium abgeschieden wird, ist später beim Platin bei der Analyse des Osmium-Iridiums ausführlich beschrieben.

XXXV. Ruthen.

Bestimmung des Ruthens. — Das Ruthen kann aus seinen Sauerstoff- und Chlorverbindungen durch Glühen in Wasserstoffgas als Metall erhalten und als solches gewogen werden. Enthält die Ruthenverbindung Alkalien, wie dies sehr häufig der Fall ist, so können diese aus der reducirten Masse durch Wasser ausgezogen werden. Hat man das Ruthen auf einem Filtrum gesammelt und dieses verbrannt, so mufs man den Rückstand vor dem Wägen in Wasserstoffgas glühen, weil das Ruthen sich beim Erhitzen an der Luft oxydirt.

Die Verbindungen des Ruthens mit Schwefel verpuffen oft beim Erhitzen, es ist daher zweckmäfsig, diese erst durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Ruthenbioxyd überzuführen, die Schwefelsäure dann durch Glühen zu verjagen und den Rückstand vor dem Wägen in Wasserstoffgas zu erhitzen. Aus einem schwefelhaltigen Ruthen läfst sich durch Glühen in Wasserstoffgas der Schwefel nur schwer entfernen, doch erhält man daraus reines Ruthen, wenn man durch längeres Rösten den Schwefel als schweflichte Säure entfernt und dann den Rückstand in Wasserstoffgas glüht.

Wenn Ruthenverbindungen, namentlich auch einige Arten des Osmium-Iridiums, sehr stark beim Zutritt der Luft geglüht werden, so kann sich etwas Ruthen verflüchtigen, wie später bei der Analyse des Osmium-Iridiums angegeben ist.

Abscheidung des Ruthens. — Aus einer Ruthensesquichloridlösung kann schon durch blofses Erhitzen, wie auch durch Kalioder Natronhydrat oder durch kohlensaures Kali oder Natron Sesquioxydhydrat ausgeschieden werden. Aus einer Lösung von ruthensaurem Alkali oder von Ueberruthensäure wird das Ruthen als Sesquioxyd am zweckmäfsigsten durch Alkohol gefällt. Durch Neutralisation einer Lösung von ruthensaurem Alkali mit Salpetersäure wird zwar auch Sesquioxyd gefällt, allein es kann dann etwas Ruthen als Ruthenbioxyd und als Ueberruthensäure gelöst bleiben. Da das gefällte Sesquioxyd stets Alkali enthält, wenn es aus einer Alkalien enthaltenden Lösung gefällt ist, so mufs das Alkali nach dem Reduciren durch Wasser ausgezogen werden.

Digitized by Google

Aus allen seinen Lösungen kann das Ruthen durch Schwefelammonium und nachherigen Zusatz einer Säure als Schwefelruthen gefällt werden, welches sich auf die vorher angegebene Weise in metallisches Ruthen überführen läfst.

Trennung des Ruthens von andern Metallen. — Das Ruthen findet sich im Osmium-Iridium und auch in geringerer Menge in den Platinerzen. Bei der Behandlung der letztern mit Königswasser bleibt das meiste Ruthen in den Rückständen und nur sehr wenig löst sich auf, welches sich dann in der von dem durch Chlorammonium erhaltenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit befindet. In den verschiedenen Arten des Osmium-Iridiums steigt nach Claus die Menge des Ruthens mit der des Osmiums. Das hellfarbene stark glänzende Osmium-Iridium, welches sich als Schuppen und Tafeln findet, ist sehr reich an Osmium und Ruthen, während das dunkelgraue, minder metallglänzende, dendritische Erz, das sehr arm an Osmium ist, sehr wenig Ruthen enthält, welches indessen nie darin fehlt.

Die Trennung des Ruthens von andern Metallen, besonders von den Platinmetallen, beruht hauptsächlich auf folgenden Eigenschaften des Ruthens und seiner Verbindungen:

Das metallische Ruthen ist in Säuren, auch beim Erhitzen, nicht auflöslich; es wird aber beim Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaurem Kali aufgelöst. Das Ammoniumruthensesquichlorid ist, wie die Doppelverbindungen des Iridium-, Platin- und Osmiumbichlorids mit Chlorammonium, in einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorammonium nicht löslich.

Das Kaliumruthenbichlorid ist in einer mäfsig concentrirten Lösung von Chlorkalium auflöslich, in welcher die entsprechenden Verbindungen des Platins, Iridiums und Osmiums fast unlöslich sind.

Das Ruthen wird aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium und nachherigen Zusatz einer Säure als Schwefelruthen gefällt, während das Iridium aus der Lösung des salpetrichtsauren Sesquioxyd-Kalis dadurch nicht gefällt wird.

Das Doppelsalz von salpetrichtsaurem Ruthensesquioxyd mit salpetrichtsaurem Kali ist in absolutem Alkohol auflöslich.

Die Chlorverbindungen des Ruthens geben mit Luteokobaltchlorid keine in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Verbindungen; Iridium- und Rhodiumsesquichlorid dagegen geben mit Luteokobaltchlorid Niederschläge, welche sich auch in verdünnter heifser Chlorwasserstoffsäure nicht auflösen.

Trennung des Ruthens vom Palladium. — Wenn die beiden Metalle mit einander gemengt sind, so kann man das Palladium durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Königswasser, oder durch

Digitized by Google

Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auflösen, das Ruthen bleibt ungelöst zurück.

Aus Lösungen, die Palladiumchlorür und Ruthensesquichlorid oder Ruthenbichlorid enthalten, fällt man das Palladium durch Quecksilbercyanid (S. 204), wodurch das Ruthen nicht gefällt wird.

Das Ruthensesquichlorid läſst sich auch, wie das Iridiumbichlorid, vom Palladiumchlorür durch eine gesättigte Lösung von Chlorammonium trennen.

Trennung des Ruthens vom Rhodium. — Ein Gemenge von metallischem Ruthen und Rhodium kann man, zur Trennung der Metalle, mit Chlornatrium gemengt in Chlorgas erhitzen, und dann aus dem Gemenge das Ruthendoppelsalz durch Alkohol ausziehen, wobei das Natriumrhodiumsesquichlorid ungelöst zurückbleibt. Sind die Metalle als Sesquichloride in einer Lösung enthalten, so läſst sich das Ruthen durch eine mäſsig concentrirte Lösung von Chlorammonium abscheiden, während das Rhodium in Lösung bleibt; jedoch ist das Rhodiumsalz in einer Chlorammoniumlösung weit weniger löslich, als das Palladiumsalz, und die Trennung ist nur annähernd.

Nach Gibbs bewirkt man die Trennung auf folgende Weise. Die Lösung wird eine kurze Zeit mit einem Ueberschuſs von salpetrichtsaurem Kali gekocht, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali, um die Lösung neutral oder schwach alkalisch zu erhalten. Die gelb oder orange gefärbte Lösung wird auf einem Wasserbade bis zur Trockniſs abgedampft, und die trockne zerriebene Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht, in welchem das gebildete Rhodiumsalz unlöslich ist. Wegen der leichten Löslichkeit des Ruthensalzes läſst sich das Auskochen in nicht sehr langer Zeit beenden. Kocht man den Rückstand nochmals mit salpetrichtsaurem Kali, dampft ein und zieht mit Alkohol aus, so werden die letzten Spuren von Ruthen vom Rhodium entfernt*).

Nach einer zweiten Methode von Gibbs versetzt man die neutrale Lösung der Chlorverbindungen des Ruthens und Rhodiums so lange mit Luteokobaltchlorid, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser, eine Verbindung von Rhodiumsesquichlorid mit Luteokobaltchlorid, wird durch Decantiren, dann mit heiſsem Wasser und endlich mit verdünnter heiſser Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen. Nach dem Trocknen zersetzt man das Salz durch Glühen und kocht den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure; es bleibt metallisches Rhodium ungelöst. Aus der von dem Rhodiumsalze abfiltrirten Flüssigkeit kann nach dem Eindampfen das Ruthen auf gleiche Weise erhalten werden.

*) Von der Gegenwart des Ruthens auch der kleinsten Menge in der alkoholischen Lösung kann man sich durch einige Tropfen Schwefelammoniums überzeugen. (B. I. S. 381.)

Digitized by Google

Trennung des Ruthens vom Iridium. — Durch Schmelzen der Metalle mit Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaurem Kali und Auflösen des gebildeten ruthensauren Kalis in Wasser läfst sich die Trennung nicht vollständig bewirken, weil sich etwas Iridium auflöst und auch Ruthen ungelöst bleibt.

Nach Gibbs trennt man die Metalle auf folgende Weise: Zu der sauren Lösung, welche die Metalle, gleichviel auf welcher Oxydationsstufe, enthält, setzt man salpetrichtsaures Natron im Ueberschufs zugleich mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Natrons, um die Lösung neutral oder sehr schwach alkalisch zu machen, und kocht, bis die Farbe der Lösung orange geworden ist. Es bilden sich dadurch lösliche salpetrichtsaure Doppelsalze. Hat die Farbe noch einen Stich ins Grünliche, so mufs mehr salpetrichtsaures Natron und, wenn nöthig, auch kohlensaures Natron hinzugesetzt und wieder gekocht werden. Man fügt nun vorsichtig nach und nach einfach Schwefelnatrium hinzu, bis sich etwas von dem ausgeschiedenen Schwefelruthen in dem überschüssigen Schwefelnatrium auflöst. Beim ersten Zusatz des Schwefelnatriums entsteht die karminrothe Färbung (B. I, S. 381), welche aber bald verschwindet, indem ein chocoladenbrauner Niederschlag entsteht. Die Lösung wird nun einige Minuten gekocht, und, nachdem sie vollständig erkaltet ist, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure eben sauer gemacht, worauf man das Schwefelruthen sogleich abfiltrirt und mit kochendem Wasser vollständig auswäscht. Dasselbe kann Spuren von Iridium enthalten, wenn man nicht gut ausgewaschen oder die Fällung mit Schwefelnatrium nicht sorgfältig ausgeführt hat.

Man kann auch die Lösung der Metalle mit salpetrichtsaurem Kali unter Zusatz von kohlensaurem Kali, so dafs die Lösung nicht sauer wird, kochen, bis die grüne Färbung verschwunden ist, eindampfen und die trockne Masse mit Alkohol auskochen, wie bei der Trennung des Ruthens vom Rhodium (S. 221).

Nach einer dritten ebenfalls von Gibbs angegebenen Methode versetzt man die Lösung mit Luteokobaltchlorid so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, wäscht denselben mit heifsem Wasser aus und kocht ihn mit salpetrichtsaurem Kali, um die noch unlöslichere Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Luteokobaltchlorid zu bilden, welche endlich vollständig mit heifser verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen wird. Enthielt die Lösung schon Iridiumsesquichlorid, so ist das Kochen mit salpetrichtsaurem Kali unnöthig. Den trocknen Niederschlag zersetzt man durch Glühen und kocht den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, um das Kobalt aufzulösen. Ebenso wird das Filtrat, welches das Ruthen enthält, nach dem Eindampfen behandelt.

Trennung des Ruthens vom Osmium. — Diese bewirkt

man, wie S. 218 angegeben ist, durch Destillation der Lösung beider Metalle mit Königswasser.

Trennung des Ruthens von den Alkalien. — Man verfährt so, wie bei der Bestimmung des Ruthens angegeben ist (S. 219).

Wie das Ruthen im Osmium-Iridium bestimmt wird, ist später bei der Analyse desselben angegeben.

XXXVI. Platin.

Bestimmung und Abscheidung des Platins. — Das Platin kann als Metall gewogen werden, da es sich beim Glühen an der Luft nicht verändert. Die Ueberführung der Niederschläge, welche man bei der Analyse erhält, in metallisches Platin ist weiter unten angegeben.

Aus den Auflösungen des Platins kann durch sehr viele reducirende Substanzen metallisches Platin niedergeschlagen werden. Es geschieht dies z. B. durch Quecksilber oder durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul; das gefällte quecksilberhaltige Platin wird nach dem Auswaschen und Trocknen stark geglüht und gewogen. Auch durch ameisensaures Alkali kann das Platin aus seinen Auflösungen, wie das Silber, gefällt werden (S. 197). Aus vielen Lösungen, namentlich aus der in Königswasser, kann man durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes metallisches Platin erhalten. Die schon concentrirte Lösung bringt man in einem gewogenen Porzellantiegel zuletzt über freiem Feuer vorsichtig bis zur Trockne und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen.

Zur Abscheidung des Platins aus Lösungen, welche dasselbe als Bichlorid enthalten, was meistens der Fall ist, verfährt man gewöhnlich auf folgende Weise: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, neutralisirt sie, wenn sehr viel freie Säure vorhanden ist, annähernd mit Ammoniak und setzt von einer heifs gesättigten Lösung von Chlorammonium so viel hinzu, dafs beim Erkalten auch etwas Chlorammonium auskrystallisirt. Nach einiger Zeit filtrirt man den Niederschlag von Ammoniumplatinbichlorid gemengt mit Chlorammonium ab und wäscht ihn mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium aus. Der getrocknete Niederschlag hinterläfst beim Glühen metallisches Platin.

Beim Glühen des Doppelsalzes mufs man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas von dem unzersetzten Doppelsalze und selbst auch etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Man vermeidet diesen Verlust am besten dadurch, dafs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht, wie dies bei andern zu glühenden Niederschlägen geschieht, aus dem Filtrum in den Tiegel schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt im Tiegel mit aufgelegtem

Digitized by Google

Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wodurch zuerst das Filtrum verkohlt, und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorammonium entweichen, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze oder vom reducirten Platin mechanisch mit sich fortzureifsen. Darauf wird bei halbgeöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums bei stärkerer Hitze verbrannt.

Das Glühen des Salzes kann am besten in einem Porcellantiegel vorgenommen werden. Geschieht es in einem Platintiegel, so nimmt derselbe etwas an Gewicht zu, indem Platin sich mit der Masse des Tiegels verbindet, wodurch freilich die Genauigkeit des Resultates nicht leidet.

Sind die Quantitäten des Platinsalzes bedeutend, so ist es oft schwer, dasselbe durch blofses Erhitzen vollständig in Platin zu verwandeln; häufig wird daher Wasser, womit man letzteres behandelt, gelb gefärbt. Man befördert die vollständige Zersetzung dadurch, dafs man auf das Salz während des Glühens einige Krystalle von reiner Oxalsäure legt. Leicht aber geschieht die vollständige Reduction in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs man das Salz zuerst sorgfältig auf die oben beschriebene Weise allein glühen mufs, und nur zuletzt, wenn es schon fast gänzlich in Platin verwandelt ist, das Wasserstoffgas anwenden darf. Wenn dasselbe zu dem unzersetzten Salze geleitet wird, so kann ein starkes Stäuben desselben schwer verhindert werden.

Eben so vollständig als durch Chlorammonium kann man die Abscheidung des Platins durch Chlorkalium bewirken, indem man übrigens auf gleiche Weise verfährt. Der erhaltene Niederschlag, ein Gemenge von Kaliumplatinbichlorid mit Chlorkalium, wird durch blofses Erhitzen weit schwieriger zersetzt, als das Ammoniumplatinbichlorid, und selbst wenn beim Glühen Oxalsäure wiederholt zugesetzt wird, ist bei etwas gröfseren Mengen des Salzes die Zersetzung häufig nicht vollständig. Es ist daher, wenn mehr als einige Decigramme des Salzes zu zersetzen sind, das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu bewerkstelligen, das Gas indessen, um einen Verlust durch Stäuben zu verhüten, nicht eher in den Tiegel zu leiten, als bis das Salz durch blofses Erhitzen schon theilweise zersetzt ist. Hütet man sich, die Hitze soweit zu steigern, dafs das entstehende Chlorkalium schmelzen und Theile des Doppelsalzes umhüllen kann, so gelangt man leicht zum Ziele. Aus dem zurückgebliebenen Gemenge von Chlorkalium und Platin wird das erstere durch Wasser ausgezogen und dann das Platin geglüht, bis alle Kohle vollständig verbrannt ist. Ist das Filtrat vom Platin im geringsten gefärbt, so enthält es noch unzersetztes Kaliumplatinbichlorid, welches dann nach dem Eindampfen der Flüssigkeit durch nochmaliges Glühen in Wasserstoffgas

Digitized by Google

zersetzt werden mufs. Geschieht das Glühen dieses Doppelsalzes in einem Platintiegel, so vermehrt sich das Gewicht desselben weit bedeutender als durch Glühen des Ammoniumplatinbichlorids.

Statt das Ammonium- oder Kaliumplatinbichlorid durch eine gesättigte Lösung von Chlorammonium oder Chlorkalium vollständig abzuscheiden, kann man auch zu der Platinlösung, nachdem sie mit einer hinreichenden Menge von Chlorammonium oder Chlorkalium versetzt ist, um alles Platin in das Doppelsalz überzuführen, so viel wasserfreien Alkohol und Aether hinzufügen, dafs die Flüssigkeit auf 1 Volumen Wasser, 5 Volume Alkohol und 1 Volumen Aether enthält. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden filtrirt, mit einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Aether in dem eben angegebenen Verhältnisse ausgewaschen und nach dem Trocknen zur Bestimmung des metallischen Platins, wie oben beschrieben ist, behandelt.

Trennung des Platins von andern Metallen. Zu dieser benutzt man besonders folgende Eigenschaften des Platins und seiner Verbindungen.

Das metallische Platin ist, wenn es nicht mit andern Metallen legirt ist, wie die übrigen Platinmetalle mit Ausnahme des Palladiums, in den einfachen Säuren nicht löslich und wird auch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, während sich Palladium und Rhodium, das letztere jedoch nur schwierig, darin auflösen.

Das Platin ist auch in verdünntem Königswasser beim Erwärmen auflöslich, während das Rhodium, Iridium und Ruthen davon nicht, oder doch nur sehr wenig angegriffen werden. Kalium- und Ammoniumplatinbichlorid sind in concentrirten Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium nicht auflöslich, während die Doppelsalze von Iridiumsesquichlorid und Palladiumchlorür mit Chlorammonium in der Lösung dieses Salzes auflöslich sind.

Kalium- und Ammoniumplatinbichlorid sind in starkem Alkohol fast unlöslich.

Das Platin wird aus den Bichloridlösungen durch längeres Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium und nachherigen Zusatz einer Säure gefällt.

Von sehr vielen aufgelösten Metallen kann das Platinbichlorid durch concentrirte Lösungen von Chlorammonium oder Chlorkalium getrennt werden, so z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Es ist hierbei aber nöthig, dafs diese Metalle durch Auswaschen mit der zur Fällung angewendeten Salzlösung vollständig entfernt werden, denn sonst kann sich beim Glühen in Wasserstoffgas das Platin mit andern reducirten Metallen, besonders mit Eisen so fest verbinden, dafs es auch durch längeres Kochen mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht davon getrennt werden

Digitized by Google

kann. Auch concentrirte Schwefelsäure löst nur den kleinsten Theil des Eisens auf, und selbst nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali enthält das Platin noch Spuren von Eisen.

Ist das Platin mit andern Metallen legirt, so löst man am besten die Legirung in Königswasser auf und behandelt dann die eingedampfte Lösung auf die eben angegebene Weise. Nur bisweilen läfst sich die Legirung durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure zerlegen. Besser ist es aber, auch dann die Legirung mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen, wodurch die fremden Metalle sicherer vom Platin getrennt werden.

Trennung des Platins vom Silber. Wenn beide Metalle mit einander legirt sind, so läfst sich durch blofses Behandeln mit Salpetersäure keine Trennung bewirken. Ist die Legirung sehr silberreich, so löst sich mit dem Silber zugleich etwas Platin (ungefähr 10 Procent desselben) auf, welches sich nach der Fällung des Silbers durch Chlorwasserstoffsäure nur unvollständig durch Chlorkalium abscheiden läfst und deshalb durch Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes bestimmt werden mufs.

Die Auflösung des Silbers allein gelingt aber sehr gut durch Schwefelsäure. Man erhitzt die Legirung, welche zu einem dünnen Blech ausgewalzt sein mufs, am besten in einer geräumigen Platinschale, mit reiner concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wenn auch die Schwefelsäure in dicken Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Gewöhnlich hat das ungelöst zurückgebliebene Platin die Form der angewandten Legirung behalten, aber bei Berührung mit einem Stabe oder Platinspaten zerfällt es zu einem blättrigen Pulver. Verdünnt man die saure Lösung des gelösten schwefelsauren Silberoxyds mit Wasser, so scheidet sich gewöhnlich ein grofser Theil des Salzes aus. Man löst es in vielem heifsen Wasser auf, kocht das rückständige Platin mit Wasser aus, und behandelt es noch einmal mit concentrirter Schwefelsäure auf die angeführte Art, um einen Rückhalt von Silber aus demselben auszuziehen. Das Platin wird darauf mit heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Chlorwasserstoffsäure getrübt wird, und nach dem Glühen gewogen. Wenn man es in Königswasser auflöst, und die Auflösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich bisweilen noch eine sehr geringe Menge Chlorsilber aus, dessen Menge man bestimmen mufs. Das Silber wird aus der schwefelsauren Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen.

Diese Methode der Trennung beider Metalle ist die genaueste und leichteste. Wollte man die Scheidung auf die Weise bewirken, dafs man die Legirung mit Königswasser behandelt, um das Silber als

Digitized by Google

Chlorsilber vom aufgelösten Platin zu trennen, so würde man hierbei auf ähnliche Schwierigkeiten stofsen, wie bei der Trennung des Goldes und Silbers vermittelst Königswassers, von welcher Trennung weiter unten die Rede sein wird. Enthält die Legirung viel Silber, so wird sie von Königswasser sehr wenig angegriffen.

Trennung des Platins vom Palladium. — Sind beide Metalle mit einander gemengt, so läfst sich das Palladium durch Erwärmen mit einer nicht zu geringen Menge von Salpetersäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auflösen. Aus Auflösungen beider Metalle, die gewöhnlich das Platin als Bichlorid und das Palladium als Chlorür enthalten, kann das Platin als Kalium- oder Ammoniumplatinbichlorid gefällt werden. Man wendet zur vollständigen Abscheidung wie auch zum nachherigen Auswaschen des Platindoppelsalzes Lösungen von Chlorkalium oder Chlorammonium an (S. 223). Aus dem Niederschlage erhält man metallisches Platin auf die (S. 224) angegebene Weise. Das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Palladium kann man durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes in Wasserstoffgas erhalten (S. 207).

Aus einer Auflösung von Palladiumchlorür und Platinbichlorid läfst sich auch zuerst durch Quecksilbercyanid Cyanpalladium fällen (S. 204) und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes das Platin erhalten.

Trennung des Platins vom Rhodium. — Hat man ein Gemenge beider Metalle, so läfst sich das Platin durch längeres, gelindes Erwärmen mit verdünntem Königswasser auflösen, wodurch das Rhodium nicht angegriffen wird. Ebenso kann man aus einem Gemenge von metallischem Platin und Rhodiumsesquioxyd, wie man es durch Erhitzen von Kaliumplatinbichlorid und Kaliumrhodiumsesquichlorid mit trocknem kohlensaurem Natron erhält, das metallische Platin ausziehen, wobei das Rhodiumsesquioxyd zurückbleibt. Die Trennung durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ist nur bei äufserst geringen Mengen von Rhodium zu empfehlen.

Aus einer Auflösung, die Platinbichlorid und Rhodiumsesquichlorid enthält, läfst sich das erstere durch eine Lösung von Chlorammonium abscheiden (S. 223). Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dafs das Rhodiumdoppelsalz in einer gesättigten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium ebenfalls nicht auflöslich ist und man deshalb nur eine mäfsig concentrirte Lösung (1 Theil der gesättigten Lösung und ungefähr 3 Theile Wasser) der Salze anwenden darf, wodurch dann aber auch etwas Platin aufgelöst wird (Gibbs). Man mufs deshalb das Auswaschen mit möglichst geringen Mengen der Lösungen ausführen. Die Trennung kann auch durch Chlornatrium und starken Alkohol bewirkt werden, das Natriumrhodiumsesquichlorid bleibt un-

Digitized by Google

gelöst, während das Natriumplatinbichlorid sich in starkem Alkohol auflöst.

Gibbs hat zwei verschiedene Trennungsmethoden angegeben, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten der Lösungen des Platinbichlorids und Rhodiumsesquichlorids gegen salpetrichtsaures Kali und gegen Luteokobaltchlorid. Nach der ersten wird die Lösung des Platinbichlorids und Rhodiumsesquichlorids nach Neutralisation mit kohlensaurem Kali mit einem Ueberschufs von salpetrichtsaurem Kali zur Trockne eingedampft. Der aus Kaliumplatinbichlorid und salpetrichtsauren Doppelsalzen des Rhodiums bestehende Rückstand wird wiederholt mit Wasser eingetrocknet, um das lösliche Rhodiumdoppelsalz in das unlösliche zu verwandeln, worauf dann das Kaliumplatinbichlorid durch kochendes Wasser ausgezogen wird. Das zurückbleibende Rhodiumsalz wird in heifser Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Chlorammonium eingedampft und geglüht, es bleibt ein Gemenge von metallischem Rhodium und Chlorkalium zurück.

Nach der zweiten Methode wird die Trennung durch Luteokobaltchlorid bewirkt, indem man so verfährt, wie zur Trennung des Rhodiums vom Ruthen angegeben ist (S. 221).

Trennung des Platins vom Iridium. — Sind die beiden Metalle mit einander gemengt, wie man sie z. B. durch Glühen eines Gemenges von Ammoniumplatinbichlorid mit Ammoniumiridiumbichlorid erhält, so läfst sich das Platin durch längeres gelindes Erwärmen mit einem, mit der vier bis fünffachen Menge Wasser verdünnten Königswasser auflösen. Man setzt die Behandlung mit Königswasser so lange fort, bis eine neue Portion desselben nicht mehr gefärbt wird.

Auf gleiche Weise läfst sich Platin von Iridiumoxyd trennen. Ein solches Gemenge erhält man durch Fällung der Auflösung der Bichloride beider Metalle durch Chlorkalium und gelindes Glühen des mit dem halben Gewicht trockenen kohlensauren Natrons innig gemengten Niederschlages, bis die Masse schwarz geworden ist.

Hat man durch Fällung die Doppelsalze des Iridium- und Platinbichlorids mit Chlorammonium oder Chlorkalium erhalten, so läfst sich die Trennung des Platins vom Iridium auf folgende Weise ausführen. Man löst die Salze in siedendem Wasser auf, fügt so viel Schwefelwasserstoffwasser hinzu als nöthig ist, um das Iridiumbichlorid in Sesquichlorid überzuführen, dampft mit dem ausgeschiedenen Schwefel stark ein und fällt nun das Platin durch eine concentrirte Lösung von Chlorammonium (S. 223). Im Filtrate wird das Iridium nach dem Eindampfen durch Glühen des Rückstandes zuletzt in Wasserstoffgas und Ausziehen mit Wasser erhalten (S. 212). Die Reduction des Iridiumbichlorids zu Sesquichlorid kann statt durch Schwefelwasserstoffwasser auch durch eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali bewirkt werden.

Digitized by Google

Nach Gibbs läſst sich das Platin wie das Ruthen vom Iridium nach dem Kochen der Lösung mit salpetrichtsaurem Natron unter Zusatz von kohlensaurem Natron durch Schwefelnatrium und Chlorwasserstoffsäure trennen, indem man so verfährt, wie S. 222. angegeben ist. Ferner kann man die Trennung des Iridiums vom Platin durch Luteokobaltchlorid auf dieselbe Weise bewirken, wie die Trennung des Iridiums vom Ruthen (222).

Trennung des Platins vom Ruthen. — Aus einem Gemenge beider Metalle kann das Platin durch Königswasser aufgelöst werden; man verfährt so, wie bei der Trennung des Platins vom Iridium (S. 228). Nach Gibbs kann man Kaliumplatinbichlorid und Kaliumruthenbichlorid durch Ausziehen mit kleinen Mengen einer mäſsig concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium annähernd trennen. Die Lösung enthält mit dem Ruthensalz etwas Platin. Um das letztere vollständig zu entfernen, dampft man die Lösung mit salpetrichtsaurem Kali zur Trockne ab und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, wie es bei der Trennung des Ruthens vom Rhodium beschrieben ist (S. 221).

Trennung des Platins von den Alkalien. — Man erhitzt die mit Chlorwasserstoffsäure eingetrocknete Masse in Wasserstoffgas, wobei man die S. 224 angeführten Vorsichtsmaſsregeln beobachten muſs, und löst die Alkalien in Wasser auf. Auch durch Eindampfen mit Schwefelsäure und nachheriges Glühen, wodurch das Platinsalz in metallisches Platin übergeführt wird, läſst sich die Trennung bewerkstelligen.

Analyse der Platinerze. — Die Trennung der darin enthaltenen Metalle von einander ist wegen der vielen ähnlichen Eigenschaften derselben mit groſsen Schwierigkeiten verbunden, und es ist bei den noch mangelhaften Kenntnissen über die Eigenschaften der Platinmetalle noch nicht möglich, eine Methode anzugeben, nach welcher die einzelnen Bestandtheile mit derselben Genauigkeit von einander zu scheiden sind, welche bei der Trennung anderer Körper, deren Eigenschaften wir besser kennen, erreicht werden kann. Es sind besonders Berzelius, Claus, Deville in Gemeinschaft mit Debray und Gibbs, denen wir die Methoden der Analyse der Platinerze verdanken.

Die älteste dieser Methoden ist die von Berzelius. Sie ist im Wesentlichen folgende:

Berzelius macht zuerst darauf aufmerksam, daſs man die Körner des rohen Platinerzes, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden, mechanisch von einander sondern muſs; dann muſs man untersuchen, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platin-

Digitized by Google

sand enthält, aufser den durch Osann darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung, als die magnetischen Körner. Man zieht sie mit dem Magnete aus und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, die Körner von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dafs man sie zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heifsen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse bleibt für alle bis jetzt bekannten Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium, Osmium und Ruthen. Das Ruthen kommt nur in äufserst geringer Menge darin vor und nur der kleinste Theil desselben löst sich in Königswasser. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersteren Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück als glänzende Flitterchen, die so zart und leicht sind, dafs sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn gröfsere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dafs man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch, dafs man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu grofse Quantität nehmen; 5 Gramm sind schon zu viel, 2 Gramm scheinen Berzelius am bequemsten. Indefs mufs man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröfsere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, aufser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswassers in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt,

Digitized by Google

ist gelb; dies rührt nicht blofs vom Chlor her, sondern auch von den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen von Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, mufs es nochmals destillirt werden. Es enthält gewöhnlich Ueberosmiumsäure, wovon dann bei dem Destilliren etwas verloren geht; allein die Quantität derselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak oder Kali versetzt, bis es nur noch schwach sauer ist, damit später das Schwefelwasserstoffgas von der Säure nicht zersetzt wird, worauf man das Osmium, wie S. 216 angegeben ist, fällt und bestimmt.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumbichlorids her. Die Lösung mufs dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese vom Palladiumbioxyd her, das man dann in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen suchen mufs. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dergl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier geht. Dies ist Iridiumbioxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Da nun das einmal ausgeschiedene Iridiumbioxyd sich vom zurückbleibenden Osmium-Iridium nicht trennen läfst, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind, so mufs man vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie unge-

Digitized by Google

fähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalz von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig mit dem von Palladium, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60-procentigem Alkohol, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst sorgfältig mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche mit etwas kohlensaurem Natron vermischt dem Uebrigen hinzugefügt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gebracht und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch in einem Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's mit dem Chloridsalze Chlorür giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt durch Chlorkalium, wie sehr häufig geschieht, die Fällung durch Chorammonium bewirkt, so wird beim Erhitzen des Niederschlages in einem Tiegel sowohl das Rhodium, als auch das Iridium neben dem Platin reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser, wenn dieses concentrirt ist und nahezu bis zum Sieden erhitzt wird, wenigstens theilweise wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man mufs das Filtrum abgesondert verbrennen, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Die Masse schmelzt man nun in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 210) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zwei-

Digitized by Google

fach-schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Flufs noch färbt.

Die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes versetzt man mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt und durch Wasserstoff reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, wägt man die Metallmasse und behandelt sie zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt giefst man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trocknifs ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung von Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man dieses mit reinem Wasser wäscht, geht es fast immer mit durchs Filtrum; man mufs es daher zur Entfernung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlorammoniumlösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz frei von Platin ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem frühern addirt. Berechnet man aus dem Gewicht des erhaltenen Iridiums, indem man 12 Procent addirt, das des Iridiumoxyds und zieht dieses von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins und Iridiumoxyds ab, so erhält man das Gewicht des Platins. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

Digitized by Google

Die von dem in der ursprünglichen Lösung durch Alkohol und Chlorkaliumlösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel und leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung hindurch. Man verschliefst alsdann die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedampft. wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Man löst es in etwas Ammoniak, dampft die Lösung in einem Platintiegel ein, legt dann die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Darauf übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trocknifs abgedampft; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumbichlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Besser ist es, den Rückstand, weil das Chlorkalium sich in dem Alkohol nicht leicht löst, nachdem man das Kupfersalz ausgewaschen hat, in Wasserstoffgas zu glühen und das metallische Palladium nach dem Auswaschen zu wägen.

Die alkoholische Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche jedoch ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols abgedampft, und das Kupfer entweder durch Kali, oder durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer trennen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äufserst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt und wägt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, dafs sie nicht gewogen werden kann.

Digitized by Google

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst hat, werden mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium, als das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinbichlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie oben angegeben ist, auch in Bezug auf einen Gehalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach-schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläfst.

Die eingedampfte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt sind, enthält nur Eisen, in Form des Chlorürs, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens gekocht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, dafs sie mit dem Eisenoxyde durch Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz gewöhnlich einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu können. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses decrepitirt bei einer äufserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung, in einem bedeckten Gefäfse giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd, so dafs man aus der Differenz der Gewichte die Menge des reinen Eisenoxyds erhält.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indefs durch eine mäfsige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu vermei-

Digitized by Google

den, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyd und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf wo er sie diesen dann hinzufügt und mit ihnen analysirt.

Die Methode von Claus, welche derselbe mehr als 25 Jahre später als Berzelius bekannt machte, hat den Vorzug, dafs sie einfacher ist, und schon dadurch mehrere Fehlerquellen vermeidet. Sie gründet sich besonders auf folgende Thatsachen: 1) auf die Unlöslichkeit des Ammoniumplatinbichlorids und des analogen Salzes des Iridiums in einer wäfsrigen Lösung von Chlorammonium; 2) auf die Löslichkeit des Ammoniumiridium- und Ammoniumrhodiumsesquichlorids, so wie des Ammoniumpalladiumchlorürs in einer etwas verdünnten Lösung von Chlorammonium und 3) auf die Reducirbarkeit des Ammoniumiridiumbichlorids in das Salz des Sesquichlorids durch Schwefelwasserstoff.

Nach Claus ist es vortheilhaft, gröfsere Mengen Platinerz, als es Berzelius vorschlägt, zur Analyse anzuwenden, nämlich zehn Gramm, um gröfsere Mengen von den im Erze enthaltenen Metallen zu erhalten, welche einen sehr geringen procentischen Bestandtheil desselben ausmachen.

Die Lösung des gereinigten und ausgelesenen Erzes in Königswasser, wie auch die Trennung und die Bestimmung des Osmiums bewerkstelligt Claus auf dieselbe Weise wie Berzelius; verfährt dann weiter aber auf folgende Weise:

Die von dem in Königswasser unlöslichen Rückstand gesonderte Lösung des Platinerzes wird in einer Porcellanschale im Wasserbade bis zur Trocknifs abgedampft, und dann einige Zeit im Sandbade bei einer Temperatur von 140° bis 150° erhitzt, um das Iridiumbichlorid in Sesquichlorid zu verwandeln. Dann befeuchtet man die Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure, löst sie in Wasser auf, fügt eine concentrirte Lösung von Chlorammonium hinzu, und bringt das Gefällte auf ein gewogenes geräumiges Filtrum. Man wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium aus, und das anhängende Chlorammonium mit 80 procentigem Alkohol. Das getrocknete Ammoniumplatinbichlorid wird gewogen. Man nimmt eine zur Analyse hinreichende Probe von dem Salze, und bestimmt darin den Gehalt an Platin, den man auf die ganze Menge berechnet. Das auf diese Weise erhaltene Platin enthält nur sehr wenig Iridium und sonst keine Beimengungen. Man löst das reducirte Platin in nicht zu concentrirtem Königswasser, dem man einen Ueberschufs von Salpetersäure hinzugefügt hat. Hierbei erhält man als unlöslichen Rückstand Iridium, das man filtrirt, gut auswäscht, glüht, und nach Verbrennung des Filtrums mit Wasserstoffgas reducirt. Aus der Menge des erhal-

Digitized by Google

tenen Iridiums berechnet man die ganze Menge des Iridiums im Ammoniumplatinbichlorid. Man hat davon so viel erhalten, daſs man zur Controlle mehrere Bestimmungen dieser Art machen kann. Das in Königswasser gelöste Platin ist fast vollkommen rein, und enthält nur geringe Spuren von Iridium.

Die von dem Niederschlage des Ammoniumplatinbichlorids abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser so lange einem Chlorstrome ausgesetzt, bis sie die braunrothe Farbe des Iridiumbichlorids angenommen hat. (Hierbei hat man sich durch Erhitzen vor Erzeugung von Chlorstickstoff zu hüten.) Das Iridiumsesquichlorid ist nun in Bichlorid verwandelt. Man dampft die Lösung im Wasserbade bis zum geringen Volumen ein und läſst bei geringer Wärme Alles völlig austrocknen. Dann zerreibt man die Salzmasse zum feinen Pulver, übergieſst sie mit 80 procentigem Alkohol, bringt sie auf ein Filtrum und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis derselbe vollkommen farblos abläuft. In der Lösung befindet sich alles Eisen und Kupfer, welche nach bekannten Methoden bestimmt werden. Von Platinmetallen ist kaum eine Spur darin vorhanden.

Der ausgewaschene Rückstand enthält alle Platinmetalle mit Ausnahme des Osmiums; das Ruthen ist indessen in so geringer Menge vorhanden, daſs es nicht bestimmt werden kann, und ist deshalb bei der Analyse nicht zu berücksichtigen. Man wäscht denselben mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium so lange aus, bis das anfänglich rothe Waschwasser farblos durchs Filtrum läuft. Diese Lösung enthält alles Rhodium und Palladium des Salzgemenges; sie wird bis zur Trockniſs abgedampft, die trockne Masse aus der Schale genommen und in Filtrirpapier gewickelt. Den Rest des Salzes spült man mit Wasser aus der Schale in einen Platintiegel, und dampft bis zur Trockniſs ab, dann legt man auf diesen trocknen Rückstand das in Filtrirpapier gewickelte Salz, verschlieſst den Tiegel mit einem Deckel, und erhitzt ihn sehr vorsichtig. Wenn das meiste Chlorammonium verjagt ist, wird die Hitze gesteigert bis zum schwachen Glühen und bis zum Verbrennen des Filtrums (bei Gegenwart von Platinmetallen verbrennen die Filtra sehr leicht) und der Rückstand darauf mit Wasserstoffgas reducirt, was in demselben Tiegel geschehen kann. Nach dem Wägen werden die beiden Metalle mit Königswasser behandelt, wodurch das Palladium und etwas Rhodium gelöst wird. Die Lösung wird fast bis zur Trockniſs abgedampft, mit Natron gesättigt und darauf mit Quecksilbercyanid gefällt. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird geglüht, mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und als Palladium berechnet; die Menge desselben von dem Gewichte des Metallgemenges abgezogen, ergiebt das Gewicht des Rhodiums.

Digitized by Google

Endlich ist der Rest des unlöslichen Salzes, das zuletzt mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen ist, zu untersuchen. Es besteht aus Iridium und Platin. Man nimmt es vom Filtrum, wäscht das noch anhängende Salz mit Wasser ab, erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden und fügt dann so viel Schwefelwasserstoffwasser hinzu als nöthig ist, um das Iridiumbichlorid in Sesquichlorid zu verwandeln. Hierauf dampft man, ohne den ausgeschiedenen Schwefel zu filtriren, stark ein und vermischt das Ganze mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium. Das Platinbichlorid wird gefällt, während das Iridiumsesquichlorid gelöst bleibt. Nach einiger Zeit, wenn alles Platin als Ammoniumplatinbichlorid sich ausgeschieden hat, filtrirt man die Lösung vom Niederschlag ab, wäscht diesen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium aus, und dampft die filtrirte Lösung mit dem Waschwasser bis zur Trocknifs ab. Das trockne Salz wird eben so behandelt, wie das Rhodiumhaltige Chlorammonium, und das Iridium gewogen. Das Platinsalz wird reducirt, und die Menge des Platins zu dem früher erhaltenen hinzugerechnet. Man kann auch das zuletzt erhaltene Platin in nicht zu concentrirtem Königswasser lösen, und wenn dabei eine sehr geringe Menge von Iridium ungelöst zurückbleiben sollte, dieses bestimmen, und vom Platingehalte abziehen.*)

Diese Methode von Claus ist weit weniger umständlich als die von Berzelius, sie hat nur den Nachtheil, dafs man bei der Bestimmung des Rhodiums und des Palladiums, so wie bei der des Iridiums aus den Lösungen eine grofse Menge von Chlorammonium erhält, bei dessen Verflüchtigung Verluste fast gar nicht zu vermeiden sind. Man mufs daher das Salz, wenn man das Chlorammonium daraus verflüchtigen will, stets in Papier einwickeln, und die Verjagung des Chlorammoniums durch möglichst schwaches Erhitzen zu bewerkstelligen suchen.

Die Methode, welche Deville in Verbindung mit Debray in

*) Claus macht hierbei die sehr richtige Bemerkung, dafs es höchst unvortheilhaft sei, bei der Auflösung des Platinerzes im Grofsen nach dem Fällen des Platins durch Chlorammonium die in der Mutterlauge enthaltenen Platinmetalle, wie dies allgemein geschieht, durch Eisen oder Zink auszuscheiden. Man giebt dabei den grofsen Vortheil auf, diese Metalle in Lösung zu haben, und ist später gezwungen, diese Lösung mit vielem Aufwand von Mühe und Kosten wieder von Neuem vorzunehmen (die gefällten Metalle sind fast eben so schwer aufzuschliefsen, als Osmium-Iridium), während man diese Metalle leicht als Doppelsalze rein gewinnen kann, wenn man dabei die Methode befolgt, wie sie so eben für die quantitative Analyse des Platinerzes gegeben ist. Im Grofsen gelingt dieser Scheidungsprocess noch besser als im Kleinen, und er hat vor andern noch den Vortheil, dafs man dabei alles Platin des Erzes bis auf die letzte Spur gewinnt.

Digitized by Google

neuerer Zeit bekannt gemacht hat, unterscheidet sich in mehreren Stücken von der von Berzelius und von Claus.

Nach dieser Methode wird zuerst das Platinerz von den oxydirten Mineralien, von denen es auf mechanischem Wege nicht getrennt werden kann, auf eine eigenthümliche Weise geschieden. Diese Mineralien bestehen vorzüglich aus Quarz, Zircon, Chromeisenstein und Titaneisen, letzteres besonders in den Erzen von Rufsland; sie können oft einige Procente betragen.

Zu dem Ende wendet man ungefähr 2 Gramm an, die aber so gut gewählt sein müssen, dafs sie so gut wie möglich die mittlere Zusammensetzung haben. Man schmelzt darauf etwas Borax in einem kleinen irdenen Tiegel mit glatten Wänden, um diese damit zu überziehen, bringt darauf 7 bis 8 Gramm reines granulirtes Silber und das Platinerz hinein, bedeckt dies mit ungefähr 10 Gramm geschmolzenen Borax und legt auf diese ein oder zwei kleine Stückchen Holzkohle. Man erhitzt darauf den Tiegel einige Zeit über den Schmelzpunkt des Silbers, damit der Borax sehr flüssig wird, und die oxydirten Theile des Platinerzes auflöst; man kann übrigens den Borax mit einem Pfeifenstiel umrühren. Nach dem Erkalten sondert man den Silberregulus ab, welcher das Platin mit allen begleitenden Metallen, und auch das darin enthaltene Osmium-Iridium enthält. Um die letzten anhängenden Theile von Borax fortzunehmen, kann man ihn mit etwas schwacher Fluorwasserstoffsäure digeriren. Nach dem Trocknen und schwachem Glühen wird er gewogen. Wenn man von dem Gewichte des angewandten Platinerzes und des angewandten Silbers das des erhaltenen Regulus abzieht, so findet man aus dem Verluste die Menge der im Platinerz enthaltenen oxydirten Substanzen, welche sich im Borax aufgelöst haben. Auf diese Weise kann man zugleich den wahren Werth des Platinerzes beurtheilen, indem es so am leichtesten von den werthlosen begleitenden Substanzen getrennt wird.

Um die Menge des Osmium-Iridiums zu bestimmen, wird eine neue Menge des Platinerzes, ebenfalls ungefähr 2 Gramm, mit Königswasser bei einer Temperatur von 70° bis zur Auflösung des Platins behandelt. Man giefst die Lösung vom Ungelösten ab, und erneuert das Königswasser so oft, bis es vollkommen farblos bleibt, wenn es 12 bis 15 Stunden mit dem Rückstand in Berührung gewesen ist. Man giefst darauf alle Flüssigkeiten mit grofser Sorgfalt ab, und sieht zu, ob auf dem Boden des Gefäfses sich sichtbare Metallschüppchen von Osmium-Iridium abgeschieden haben. Wenn es nöthig ist, so mufs man filtriren, indessen aber so wenig wie möglich auf das Filtrum bringen. Das Ungelöste, das eine Mengung von Osmium-Iridium mit den oxydirten Begleitern des Platinerzes ist, wird durch Decantiren ausgewaschen. Nach dem Trocknen wägt man diesen Rückstand,

Digitized by Google

nachdem man vorher das auf dem Filtrum Befindliche hinzugefügt, und das Filtrum so viel wie möglich gereinigt und dann verbrannt hat. Nachdem von dem Gewichte des Rückstands das der oxydirten Substanzen, das man durch den früheren Versuch bestimmt hat, abgezogen, erhält man die Menge des Osmium-Iridiums.

Man kann indessen die Menge des Osmium-Iridiums auch in dem Silberregulus bestimmen, welchen man im ersten Versuche erhalten hat. Zu dem Ende löst man denselben in Salpetersäure auf, wobei das darin befindliche Platinerz mit dem Osmium-Iridium ungelöst bleibt, die man beide von einander durch Königswasser auf die so eben beschriebene Weise trennt. Das Silber löst nämlich beim Schmelzen weder das Platinerz, noch das Osmium-Iridium auf; Deville meint, dafs besonders das im Platinerze enthaltene Eisen die Legirung des Silbers mit dem Platin verhindere.

Die Auflösung des Platinerzes in Königswasser wird bei einer wenig erhöhten Temperatur beinahe bis zur Trocknifs abgedampft; dann wird etwas Wasser hinzugefügt, das alles auflösen mufs, (wenn dies nicht der Fall ist, so mufs man Königswasser hinzufügen und von Neuem abdampfen) und reiner Alkohol, und zwar das doppelte Volumen vom angewandten Wasser. Nun fügt man Chlorammonium in Krystallen in einem ziemlich grofsen Ueberschufs hinzu. Man erhitzt ein wenig, um eine beinahe vollständige Lösung des Chlorammoniums zu bewirken, rührt gut um, und läfst das Ganze 24 Stunden stehen. Der Niederschlag, welcher gelb, oder gelbröthlich oder selbst zinnoberroth ist, enthält alles Platin und Iridium bis auf eine sehr geringe Menge. Er wird filtrirt und mit 67 procentigem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Filtrums mit dem Niederschlage in einem Platintiegel wird dieser bedeckt, der Sicherheit wegen in einen gröfseren Platintiegel gestellt und sehr langsam bis zur dunklen Rothglühhitze gebracht; darauf nimmt man von den Tiegeln die Deckel ab, und verbrennt das Filtrum bei einer möglichst niedrigen Temperatur. Nach der Einäscherung desselben bringt man in den glühenden Tiegel ein- oder zweimal ein Stückchen Papier, das mit Terpentinöl getränkt ist, wodurch die Reduction vom Iridium, das sich während des Glühens oxydirt hat, und die Verjagung der letzten Spuren von etwa vorhandenem Osmium bewirkt wird. Darauf wird der Tiegel bis zum Weifsglühen erhitzt, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt; am besten ist es, zuletzt das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorzunehmen. Die Mengung von Platin und Iridium wird gewogen und mit Königswasser behandelt, das mit der vier- oder fünffachen Menge Wasser verdünnt ist. Man erneuert dasselbe so oft, bis es nicht mehr gefärbt wird. Die Digestion geschieht bei keiner höheren Temperatur als 40° bis 50°. Der ungelöste Rückstand besteht aus reinem Iridium.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit, welche von den Doppelsalzen des Platins und Iridiums abfiltrirt ist, wird so weit abgedampft, dafs das Chlorammonium daraus in grofser Menge krystallisirt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt; es bleibt auf dem Filtrum eine kleine Menge eines dunkel violetten Salzes, das aus Ammoniumiridiumbichlorid, gemengt mit etwas Ammoniumplatinbichlorid besteht. Man wäscht es mit einer Lösung von Chlorammonium und darauf mit Alkohol aus. Es wird zur Bestimmung des Platins und Iridiums auf dieselbe Weise behandelt wie die grofse Menge des zuerst erhaltenen Salzes. Die unlöslichen Rückstände des Iridiums werden gemeinschaftlich gewogen. Die Menge des Platins findet man, indem man das Gewicht des Iridiums von dem gemeinschaftlichen Gewicht beider Metalle abzieht, die man durch Glühen der Verbindungen ihrer Chloride mit Chlorammonium erhalten hatte. — Diese Methode der Trennung des Platins vom Iridium ist nach Deville eine genaue, wenn man verdünntes Königswasser anwendet, und dasselbe lange mit den Metallen in Berührung läfst.

Aus den Flüssigkeiten, welche von den durch Chlorammonium gefällten Doppelsalzen des Platins und Iridiums getrennt sind, wird zuerst durch gelindes Erwärmen der Alkohol verjagt, und dann das darin enthaltene Chlorammonium durch Erhitzen mit einem Ueberschufs von Salpetersäure zerstört, worauf man bis zur Trocknifs abdampft. Der trockne Rückstand wird in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, mit einer concentrirten Lösung von Schwefelammonium befeuchtet, mit 2 bis 3 Grm. Schwefelpulver bestreut und wieder getrocknet. Den Porcellantiegel bringt man nun in einen gröfseren irdenen Tiegel, und füllt die Zwischenräume mit grofsen Stücken von Holzkohle aus. Nachdem der gröfsere Tiegel gut bedeckt ist, wird er in einen Windofen gestellt und mit Kohlen überschüttet, welche man von oben anzündet, damit der Tiegel sich langsam erwärmt. Nach einem starken Rothglühen läfst man Alles erkalten, und wägt dann den Platintiegel, was übrigens nicht durchaus nothwendig ist. Man könnte auch die Operation bei minder starker Hitze in einem Strome von Wasserstoffgas ausführen. Das Geglühte besteht aus metallischem Palladium (das etwas Schwefel enthält), aus Schwefeleisen und aus Schwefelkupfer; ferner ist darin Gold und Rhodium enthalten. Man befeuchtet das Geglühte mit concentrirter Salpetersäure, welche nach einer längeren Digestion bei 70° das Palladium, das Eisen und das Kupfer auflöst. Man giefst die salpetersaure Lösung ab und wäscht den Rückstand so viel wie möglich durch Decantiren aus. Die Lösungen werden bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand wird bei einer etwas höheren Temperatur als der des schmelzenden Zinks geglüht, wodurch das Palladium reducirt, Eisen

Digitized by Google

und Kupfer aber in Oxyde verwandelt werden. Letztere löst man in nicht zu concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, wobei das Palladium ungelöst zurückbleibt, welches nach dem Glühen gewogen werden kann. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Kupfers und des Eisens wird bei einer Temperatur, die kaum höher als 100° ist, abgedampft, und dann mit Ammoniak behandelt, wodurch das Kupfer gelöst wird. Zu der ammoniakalischen Lösung setzt man nach dem Eindampfen Salpetersäure und erhitzt, um alles Chlorammonium zu zersetzen; das salpetersaure Kupferoxyd wird alsdann durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt, welches gewogen wird. Auch das in Ammoniak ungelöst zurückgebliebene Eisenoxyd wird geglüht und gewogen. Das Eisenoxyd und das Kupferoxyd müssen sich in Chlorwasserstoffsäure lösen. Wenn bei der Lösung Spuren von Palladium zurückbleiben, so werden sie nach dem Waschen und Glühen gewogen.

Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wird nach dem Wägen mit sehr verdünntem Königswasser behandelt. Dasselbe löst das Gold auf, und bisweilen, jedoch sehr selten, Spuren von Platin. Man kann sich von der Gegenwart des letzteren überzeugen, wenn man die Lösung in Königswasser abdampft, und den trocknen Rückstand mit Alkohol und Chlorammonium behandelt; es bleiben dann bisweilen Spuren von Ammoniumplatinbichlorid zurück, die man glüht und wägt. Die Menge des Goldes findet man durch den Verlust, welchen der in Salpetersäure unlösliche Rückstand durch die Behandlung mit verdünntem Königswasser erlitten hat. Wenn man etwas Platin gefunden hat, so zieht man dessen Gewicht von dem des Goldes ab.

Bei der Behandlung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes mit verdünntem Königswasser ist Rhodium ungelöst zurückgeblieben. Es wird in dem Porcellantiegel, in welchem es mit Königswasser behandelt ist, nach dem Glühen gewogen, und dann noch einmal in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht und wieder gewogen, wodurch es einige Milligramme verliert, da es früher durch das Glühen zum Theil oxydirt worden war. Um zu sehen, ob es rein ist, schmelzt man es mit zweifach-schwefelsaurem Kali, von dem es endlich nach öfterem Schmelzen vollständig aufgelöst werden kann, wenn man es in geringer Menge anwendet. Bei der quantitativen Untersuchung der Platinerze erhält man es aber immer nur in geringer Menge.

Um in einem Platinerze zur Ausmittelung des Werthes desselben die Menge des Osmium-Iridiums und des Platins schnell und leicht quantitativ zu bestimmen, bedienen sich Deville und Debray folgender Methode:

Zuerst wird die Menge des Goldes bestimmt, das fast immer im Platinerze, obwohl in sehr geringer Menge, enthalten zu sein scheint. Man behandelt das Platinerz einige Stunden hindurch mit kleinen Men-

Digitized by Google

gen von kochendem Quecksilber, giefst dasselbe ab, um es mit neuen Mengen von heifsem Quecksilber zu behandeln, und es gleichsam damit zu waschen. Sämmtliches abgegossene Quecksilber wird in einer kleinen gläsernen Retorte der Destillation unterworfen, wobei das Gold zurückbleibt, das man dem Rothglühen unterwirft und wägt. Man kann auch das Platinerz mit schwachem Königswasser behandeln, die Lösung in einem tarirten Porcellantiegel abdampfen, glühen und wägen. Die erste Methode giebt das Minimum, die zweite das Maximum des Goldgehalts; aber die erstere giebt genauere Resultate. Man mufs ungefähr 10 Gramm anwenden. Wenn man bei der Destillation des Quecksilbers nicht mit Vorsicht verfährt, kann man einen kleinen Verlust erleiden.

Darauf bestimmt man die Menge der oxydirten Mineralien, welche im Platinerze enthalten sind, durch Schmelzen mit Silber und Borax, wie es S. 239 angegeben ist.

Die Unreinigkeiten des Platinerzes bestehen aufser den beigemengten oxydirten Mineralien besonders aus Eisen und Osmium-Iridium. Die andern Metalle, Palladium, Rhodium und Iridium machen zusammengenommen ziemlich beständig eine Menge von 4 bis 5 Procent aus, so dafs man nur die Menge aller Platinmetalle zusammen (das Osmium-Iridium nicht mitgerechnet) zu wissen braucht, um den Platingehalt des Erzes zu erfahren.

Man schmelzt 50 Gramm des Erzes mit 75 Grm. Blei und 50 Grm. reinen gut krystallisirten Bleiglanzes in einem gewöhnlichen Tiegel zusammen, setzt dann 10 bis 15 Grm. Borax hinzu, und verstärkt die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Silbers. Man rührt von Zeit zu Zeit mit einem Pfeifenstiel um, und hört nicht früher mit dem Erhitzen auf, als bis alles Platinerz im Blei aufgelöst ist, und beim Umrühren mit dem Pfeifenstiele keine Körnchen des Erzes mehr zu bemerken sind. Dann fügt man noch 50 Grm. Bleiglätte hinzu, während man die Temperatur erhöht; man setzt die Glätte nur nach und nach hinzu, und zwar in dem Maafse, als sie sich reducirt, und bis sie im Uebermaafs vorhanden ist, was man an der Beschaffenheit der Schlacke, welche dann den Pfeifenstiel angreift, und an dem Aufhören der Entwickelung von schweflichter Säure merken kann. Nach dem vollständigen langsamen Erkalten zerschlägt man den Tiegel, sondert die Schlacke ab, die bleireich sein mufs, und die das Eisen enthält, und reinigt den erhaltenen Regulus, der ungefähr 200 Grm. wiegen mufs.

Um den Procefs zu begreifen, mufs man wissen, dafs das Platinerz, das mehr oder weniger Eisen enthält, sich nur sehr langsam im Blei auflöst, durch das angewandte Schwefelblei wird aber das Eisen in Schwefeleisen verwandelt, und die Verbindung des Bleis mit dem Platin erleichtert; die entstandene Legirung sammelt sich am Boden des Tie-

Digitized by Google

gels. Das Eisen und das Kupfer werden geschwefelt und gehen in die Schlacke; das Osmium-Iridium ist zwar im Blei unlöslich, wird aber von demselben benetzt, senkt sich nach dem Boden des Tiegels und bleibt in dem Regulus. Durch die hinzugefügte Glätte zersetzt man den Bleiglanz und das Schwefeleisen; es bildet sich Blei und Oxyde, welche von dem Borax aufgelöst werden.

Von dem gut gereinigten und gewogenen Regulus sägt man dann den unteren Theil, der ungefähr ein Zehntel vom Gewicht des Ganzen ausmachen mufs, ab, und wägt ihn. Den oberen Theil des Regulus, der krystallinisch und sehr brüchig ist, zerstöfst man, fügt die Sägespähne hinzu, mengt gut durcheinander und wägt. Die beiden Gewichte müssen mit dem des Ganzen übereinstimmen. Darauf nimmt man von dem gepulverten platinhaltigen Blei so viel, dafs es dem neunten Theile von dem ganzen Gewichte des Regulus entspricht, und bestimmt den Gehalt an Platinmetallen darin durch Kupellation, wie weiter unten beschrieben ist. Unter der Voraussetzung, dafs die Zusammensetzung des platinhaltigen Bleis im unten abgesägten Theil des Regulus dieselbe ist, als im obern, und unter Vernachlässigung des Gewichtes des Osmium-Iridiums, welches man von dem Gewichte des Regulus abziehen müfste, läfst sich hieraus nun die Menge der Platinmetalle im angewandten Erze berechnen.

Man kann auch zur Bestimmung des Platins, wie zu der des Osmium-Iridiums, den unteren Theil vom Regulus des platinhaltigen Bleis, in dem sich alles Osmium-Iridium abgesetzt hat, mit der zehnfachen Menge von Salpetersäure, welche man mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt hat, behandeln. Beim Erhitzen löst sich das Blei leicht auf. Wenn die Operation gut gelungen ist, so hat man als ungelösten Rückstand nur das Osmium-Iridium und sehr fein zertheiltes Platin, und man kann kein Körnchen vom Platinerze entdecken. (Das Osmium-Iridium kann bisweilen auch kleine Körnchen bilden, aber durch Behandlung mit Königswasser kann man diese leicht von denen des Platinerzes unterscheiden.)

Man wäscht den ungelösten Rückstand am zweckmäfsigsten durch Decantiren, zuerst mit saurem und dann mit reinem heifsen Wasser aus, und wägt ihn nach dem Trocknen. Das Platin in demselben läfst sich annähernd von dem Osmium-Iridium durch ein feines Sieb von Seide trennen; das Platin geht durch die Maschen des Seidenzeuges, während das Osmium-Iridium in sehr kleinen Schüppchen zurückbleibt. Besser aber ist es, das Gemenge mit Königswasser zu behandeln, durch welches das Platin sehr schnell gelöst wird, und das Osmium-Iridium ungelöst zurückbleibt. Das Gewicht des Platins ergiebt sich aus der Differenz.

Hat man nun so den Gehalt an Platin im Erze bestimmt, so zieht

Digitized by Google

man davon 4 Procent für die im Platin enthaltenen Metalle Rhodium, Palladium und Iridium ab, und erhält so den Gehalt des Erzes an reinem Platin bis auf 1 bis 2 Procent genau.

Das Blei legirt sich mit dem Platin aufserordentlich leicht, wenn dasselbe kein Eisen enthält. Die Legirung kupellirt sich leicht in einer Muffel, die bis zu der Temperatur der Goldprobe erhitzt wird, und wenn man die Hitze bis zu dem Grade erhöht, dafs Zink destilliren kann, so verwandelt sie sich in eine schwammige Masse, die aber nicht mehr als 6 bis 7 Procent Blei enthält, und aus welcher noch etwas Glätte ausschwitzt. Um dies Resultat aber zu erhalten, mufs man die Legirung sehr lange rösten.

Um durch Kupellation die vollständige Trennung des Bleis zu bewirken, mufs man entweder Silber anwenden, oder zuletzt im Knallgasgebläse erhitzen. Man setzt im ersten Fall zu der Legirung ungefähr fünf- bis sechsmal so viel Silber hinzu, als man Platin in ihr vermuthet. Nachdem man, wenn es nöthig ist, noch Blei hinzugefügt hat, kupellirt man, und wägt den Regulus. Was er mehr wiegt, als man Silber angewandt hat, ist Platin. Man erhält einen kleinen Verlust, weil eine sehr kleine Menge von Silber sich verflüchtigt, da man bei der Temperatur der Goldproben kupelliren mufs. Dieser Verlust ist indessen ganz unbedeutend. Man braucht übrigens nur den Silberregulus in Schwefelsäure aufzulösen; es bleibt dann das Platin ungelöst zurück. Deville und Debray bedienen sich bei diesen Kupellationen eines Flammenofens, in welchen die Muffeln gestellt werden, und dessen ausführliche Beschreibung sie geben.

Im zweiten Fall erhitzt man die in der Muffel schon möglichst von Blei befreite Legirung in einem Knallgasgebläse auf einer Kupelle, indem man das Sauerstoffgas stark vorwalten läfst. Das Blei wird meistens oxydirt und von der Kupelle aufgesogen. Dann glüht man das Platin in der Höhlung eines Stückes Aetzkalk ebenfalls bei einem Ueberschufs von Sauerstoffgas so lange, bis alles Blei verdampft ist, und bringt schliefslich das Platin zum Schmelzen. Nach dem Erkalten kocht man es zur Reinigung mit Chlorwasserstoffsäure und wägt es. Bei diesem Kupelliren kommt es zuweilen vor, dafs der Aetzkalk in der Höhlung an der Oberfläche eine Menge kleiner Platinkügelchen enthält.

Nach Gibbs kann man bei der Analyse der Platinerze folgendes Verfahren einschlagen. Die vom Osmium befreite Lösung des Platinerzes wird mit Chlorkalium gesättigt, und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Palladium, Kupfer und Eisen und etwa vorhandenes Gold enthält, kann man eindampfen und den fein zerriebenen Rückstand mit 86 procentigem Alkohol ausziehen. Kupfer, Eisen und Gold

Digitized by Google

werden aufgelöst, und, wie später angegeben ist, von einander getrennt, während das Palladium im Rückstand bleibt und auf die S. 234 angegebene Weise daraus erhalten werden kann. Der durch Chlorkalium entstandene Niederschlag, enthaltend die Doppelverbindungen von Chlorkalium mit Platinbichlorid, Iridiumbichlorid und Rhodiumsesquichlorid, so wie etwas Eisenchlorid, wird in kochendem Wasser gelöst, und das Iridiumbichlorid durch salpetrichtsaures Natron zu Sesquichlorid reducirt. Hält man die Lösung durch kohlensaures Natron schwach alkalisch, so scheidet sich fast reines Eisenoxyd aus, welches man abfiltrirt. Aus der Lösung fällt man durch Luteokobaltchlorid das Iridium- und Rhodiumsesquichlorid auf die (S. 221) angegebene Weise und bestimmt dann das Platin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Den Niederschlag kocht man mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, bis kein Ammoniak mehr entweicht, löst den schwarzen Niederschlag in einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure auf und dampft bis zur Trockne ein. Aus dem Rückstand, welcher die Doppelverbindungen von Chlorkalium mit Iridium- und Rhodiumsesquichlorid und Kobaltchlorid enthält, zieht man das letztere mit kochendem, absolutem Alkohol aus und trennt das Iridium vom Rhodium durch salpetrichtsaures Natron und Schwefelnatrium (S. 215).

Es soll hier noch mit wenigen Worten einer Methode, die Platinerze zu untersuchen, Erwähnung gethan werden, welche schon vor längerer Zeit von Döbereiner angegeben worden ist. Sie gründet sich darauf, dafs Iridium, Kupfer, Eisen und gröfstentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch oder durch Kalkwasser schon im Dunkeln gefällt werden, während dies beim Platin erst der Fall ist, wenn die Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Diese Methode, welche zum Theil bei der Darstellung des Platins und zur Trennung der dasselbe begleitenden Metalle im Grofsen in der Münze von Petersburg angewandt wird, ist wesentlich folgende: Die Auflösung des Platinerzes erfolgt in einer Retorte; das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder mit einem Alkali beinahe gesättigt und mit ameisensaurem Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwickelung von Kohlensäure metallisches Osmium als blaues Pulver zu Boden fällt.

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filtrum gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filtrum zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber vermittelst Ammoniak geprüft, und im Falle dies vorhanden durch Ammoniak davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filtrum geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes, nebst dem Auswaschwasser, wird an einem dunklen Orte so lange mit sehr verdünnter Kalkmilch

Digitized by Google

vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grofsen Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunklen Orte möglichst schnell filtrirt, und der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Von allen Metallen, welche in der Auflösung sind, wird bei der Behandlung mit Kalkmilch das Oxyd des Rhodiums zuerst gefällt, dann die des Osmiums, des Palladiums, des Iridiums, und endlich das des Platins. Wenn indessen vom Iridium etwas aufgelöst bleibt, so wird das Iridiumbichlorid durch Kalkmilch in Sesquichlorid umgewandelt, und dieses, wenn man das Platinbichlorid durch Chlorammonium fällt, nicht niedergeschlagen. Dies ist der Grund, weshalb man nach Döbereiner ein ziemlich reines Platin erhalten kann, obgleich seine Methode zu einer quantitativen Untersuchung nicht geeignet ist, und deshalb nicht ausführlich hier beschrieben werden soll.

Analyse des Osmium-Iridiums. — Das mit den Platinerzen vorkommende Osmium-Iridium enthält aufser diesen beiden Metallen noch Rhodium, Ruthenium, Platin, Kupfer und Eisen in wechselnden Mengen. Die verschiedenen Arten desselben, welche sich in der Natur finden, verhalten sich gegen Reagentien verschieden. Einige von ihnen, namentlich diejenigen, welche eine dunkle Farbe haben, sind leichter zersetzbar, verlieren schon durch Erhitzen beim Zutritt der Luft ihren metallischen Glanz, verbreiten dabei den durchdringenden Geruch nach Ueberosmiumsäure und lassen sich, wie weiter unten ausführlich erörtert ist, durch ein zweckmäfsiges Rösten ganz zerlegen. Andere, besonders die lichten Abänderungen des Osmium-Iridiums verändern sich nicht beim Glühen unter Zutritt der Luft, so dafs sich das Osmium darin nicht durch den Geruch erkennen läfst, und sie gehören zu den Substanzen, welche am schwersten, auch durch sehr energisch wirkende Reagentien, angegriffen werden.

Bei den meisten der zur Zerlegung des Osmium-Iridiums angewendeten Methoden ist ein vorheriges Zerkleinern desselben nicht unbedingt erforderlich, aber das Aufschliefsen gelingt weit besser, wenn man das Erz fein zertheilt anwendet. Das Pulvern des Osmium-Iridiums ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden; am besten gelingt es noch in einem Stahlmörser. Die Härte der Körner ist so grofs, dafs sie sich, wenn die Schläge stark genug sind, in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Hat man sie aber einmal zerstofsen, so geht das Zerreiben zu einem feinen Pulver ziemlich leicht vor sich. Das abgeriebene Eisen läfst sich aus dem Pulver durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure entfernen.

Mit weniger Mühe erhält man das Osmium-Iridium in einem fein zertheilten Zustande nach einem von Deville und Debray an-

Digitized by Google

gegebenen Verfahren. Die gut ausgewählten Körner oder Platten des Erzes werden mit ungefähr der sechsfachen Menge an Zink in einem Kohlentiegel, den man in einen gröfseren irdenen Tiegel stellt, und gut mit dem Deckel verschliefst, zusammengeschmolzen. Das Ganze wird zuerst während einer halben oder ganzen Stunde der Rothglühhitze, und dann zwei Stunden hindurch der Weifsglühhitze ausgesetzt, bis dafs in der Flamme des Ofens kein Zinkdampf mehr wahrgenommen werden kann. Das Zink verflüchtigt sich leicht vollständig von dem Osmium-Iridium, aber dieses verliert durch die Operation seine Structur und bleibt als eine glänzende, sehr zerreibliche, schwammige Masse zurück, ohne an seinem Gewicht verloren zu haben, nur bisweilen hat man einen geringen Verlust. Man kann nun das Osmium-Iridium durch Reiben mit einem Pistille zwar langsam aber vollständig zu einem höchst feinen Pulver reiben, von dem man dann durch ein Seidentuch die geringe Menge der Lamellen des Omium-Iridiums sondert, welche der Einwirkung des Zinks entgangen sind. — Es ist nöthig, dafs zu dieser Operation sehr reines destillirtes Zink genommen wird.

Berzelius erhitzte das feine Pulver des Osmium-Iridiums mit dem gleichen Gewichte Salpeters in einer kleinen Porcellanretorte allmählig bis zur volleu Weifsgluth, behandelte die Masse mit Wasser, setzte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzu, und trennte in der Auflösung und dem Rückstande die Ueberosmiumsäure durch Destillation.

Nach Berzelius hat zuerst Wöhler eine sehr zweckmäfsige Methode vorgeschlagen, das Osmium-Iridium zu zersetzen. Ohne es zu zerkleinern, mengt man es mit dem gleichen Gewichte verknisterten und fein zerriebenen Chlornatriums. Dieses Gemenge bringt man in eine weite Glasröhre und verbindet das eine Ende derselben mit einem Chlorentwickelungsapparate, das andere Ende mit einem kleinen mit einer Gasleitungsröhre versehenen tubulirten Ballon, welcher zur Aufnahme der abzusublimirenden Ueberosmiumsäure dient. Diese Ableitungsröhre wird in ein Gefäfs mit verdünntem Ammoniak geleitet, worin sich die weiter fortgeführten Theile der Ueberosmiumsäure auflösen. Weil sich hierbei jedoch Chlorstickstoff bilden könnte, möchte vielleicht Kalihydratlösung vorzuziehen sein. Man erhitzt darauf die Röhre ihrer ganzen Länge nach über einem Gasofen oder in einem Kohlenofen, wie er zur Analyse organischer Substanzen angewendet wird, bis zum schwachen Glühen, so dafs das Chlornatrium nicht schmilzt. Das Chlorgas, welches vorher nicht getrocknet wird, wird absorbirt, und zwar um so mehr, je feiner das angewandte Osmium-Iridium war. Wenn von der erhitzten Masse kein Chlorgas mehr absorbirt wird, so ist die Operation beendet, und man läfst den Apparat erkalten.

Digitized by Google

Der Vorgang bei der Operation besteht darin, dafs sich Iridium und Osmium bei Gegenwart von Chlornatrium mit Chlor verbinden und in Wasser leicht lösliche Doppelsalze liefern. Wegen der erhöhten Temperatur bildet sich hierbei vorzüglich nur das Sesquichlorid des Iridiums; beim Erkalten im Chlorgasstrome kann indessen dasselbe wieder in Bichlorid verwandelt werden. Durch die Feuchtigkeit des Chlorgases aber scheint das Chlorosmium sich wieder in der Art zu zersetzen, dafs sich Chlorwasserstoffsäure und Ueberosmiumsäure bilden, während metallisches Osmium abgeschieden und von Neuem der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wird. Auch findet man im vorderen Theile der Glasröhre eine gewisse Menge tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. So viel ist gewifs, dafs man den gröfsten Theil des Osmiums als Ueberosmiumsäure abgeschieden erhält.

Man bestimmt darauf das Osmium aus der erhaltenen Ueberosmiumsäure, aus dem Chlorosmium und aus der Lösung in Ammoniak oder in Kalihydrat auf die S. 216 angeführte Weise, vermittelst Schwefelwasserstoffgas.

Der Inhalt der Glasröhre ist schwach zusammengesintert. Indem man die ganze Röhre in einen hohen Cylinder mit Wasser stellt, sondert sich die Masse leicht ab, und es löst sich alles Lösliche darin auf. Man erhält eine tief braunrothe Lösung vom Iridiumdoppelsalze. Sie riecht stark nach Ueberosmiumsäure, die vom zersetzten Chlorosmium herrührt. Man giefst die ganze Flüssigkeit von dem unangegriffenen Rückstand ab, welcher aus den nicht völlig zersetzten Blättchen von Osmium-Iridium besteht, so wie aus den oxydirten Mineralien, welche das Osmium-Iridium begleiten. Die abgegossenen Flüssigkeiten unterwirft man der Destillation, nachdem man Salpetersäure hinzugefügt hat, um das Chlorosmium zu Ueberosmiumsäure zu oxydiren. Es ist dies nothwendig, obgleich es nicht von Wöhler vorgeschrieben ist. Nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit, welche sämmtliche Bestandtheile des Osmium-Iridiums enthält, wird zweckmäfsig auf eine der später angegebenen Weisen behandelt.

Soll durch diese Untersuchung die quantitative Zusammensetzung des Osmium-Iridiums ermittelt werden, so mufs man das unangegriffene Osmium-Iridium noch mehrere Male mit Chlornatrium im Chlorgasstrome behandeln.

Die Methode, deren sich Claus bedient, um das Osmium-Iridium zu zersetzen ist folgende: Das Osmium-Iridium wird mit zwei Theilen salpetersaurem Kali und einem Theile Kalihydrat in einem Silbertiegel eine Stunde hindurch der Rothglühhitze ausgesetzt, wobei fast gar keine Ueberosmiumsäure entweicht, wenn die richtige Menge von Kalihydrat angewandt ist. Das Geschmolzene giefst man ab, sucht das

Digitized by Google

im Tiegel Zurückgebliebene nach dem Erkalten abzusondern, und zerstöfst Alles zu einem groben Pulver, das man in eine Glasflasche bringt; diese füllt man mit kaltem Wasser ganz an, verschliefst sie mit einem Glasstöpsel, und überläfst sie an einem dunklen Orte der Ruhe. Nach 12 Stunden ist die Lösung erfolgt, und die Flüssigkeit hat sich geklärt. Man zieht nun die klare, orangenfarbene Lösung von überosmiumsaurem und ruthensaurem Kali vom Bodensatze vermittelst eines Hebers ab, und schlämmt den aufgeschlossenen Antheil des Bodensatzes vom unangegriffenen Osmium-Iridium ab. Dieses unterwirft man einer nochmaligen Schmelzung mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat. Gewöhnlich wird durch dieses zweimalige Schmelzen Alles aufgeschlossen, mit Ausnahme eines geringen Restes von gröfseren Metallkörnern. Wendet man das Osmium-Iridium als feines Pulver an, so wird man mit dem Schmelzen rascher zum Ziele kommen.

Man hat nun die Lösung und das schwarze ungelöste Pulver zu untersuchen.

Aus der Lösung, welche ruthensaures und überosmiumsaures Kali enthält, fällt man durch etwas Salpetersäure das Ruthen als Sesquioxyd und reinigt den Niederschlag von einer Beimengung von Osmium durch Destillation mit Königswasser. Aus der von dem Ruthen getrennten Flüssigkeit erhält man alle Ueberosmiumsäure, welche sie enthält, durch Destillation mit Salpetersäure. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit enthält neben einer grofsen Menge von salpetersaurem Kali nur noch Ruthen.

Das schwarze Pulver, das bei der Lösung des überosmiumsauren und ruthensauren Kalis ungelöst zurückgeblieben ist, ist ein Gemenge aller Platinmetalle als Oxyde. Man unterwirft es in einer Retorte der Destillation mit Königswasser, wobei alle Ueberosmiumsäure im Destillate gewonnen wird; zugleich löst sich fast Alles in der Säure auf bis auf einen geringen Rest von unreinem Rhodiumoxyde. Die Lösung kann nun so behandelt werden, wie dies bei der Analyse der Platinerze ausführlich erwähnt ist. Man erhält dann jedoch ein Iridium, welches noch etwas Ruthen enthält.

Gibbs behandelt die nach der Methode von Claus erhaltene geschmolzene Masse mit kochendem Wasser, dem $\frac{1}{10}$ Volumen Alkohol zugesetzt ist; dadurch wird alles Ruthen gefällt, während ein Theil des Osmiums als überosmiumsaures Kali gelöst bleibt. Aus dem Rückstand wird das Osmium durch wiederholte Destillation mit Königswasser entfernt, und die abdestillirte in Kalilauge aufgefangene Ueberosmiumsäure mit der alkoholischen Lösung vereinigt, aus welcher man dann das Osmium auf die (S. 216) angegebene Weise erhalten kann. Die in der Retorte zurückgebliebene Lösung, welche alle Bestandtheile des Osmium-Iri-

Digitized by Google

diums mit Ausnahme des Osmium enthält, wird gerade so behandelt, wie die Lösung des Platinerzes in Königswasser (S. 245). Aber in der von dem durch Luteokobaltchlorid erhaltenen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich neben etwa vorhandenem Platin das Ruthen. Sie wird nach einander mit Kali, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wie der durch Luteokobaltchlorid entstandene Niederschlag, und die zurückbleibenden Doppelsalze des Ruthens und Platins werden zur Trennung der beiden Metalle mit salpetrichtsaurem Kali eingedampft und mit kochendem, absolutem Alkohol ausgezogen (S. 229).

Man kann auch in dem durch Chlorkalium erhaltenen Niederschlage zuerst das Iridium von den andern Metallen durch salpetrichtsaures Natron, Schwefelnatrium und Chlorwasserstoffsäure trennen (S. 215). Die dabei gefällten Schwefelverbindungen des Rhodiums, Ruthens und Platins werden getrocknet, vom Filtrum genommen und mit der Filterasche mit einem gleichen Gewichte eines Gemenges von salpetersaurem und kohlensaurem Baryt zu gleichen Theilen innig gemengt; das Gemenge wird in einem Porcellantiegel eine Stunde zur Rothgluth erhitzt und die Masse, welche nicht zusammengeschmolzen ist, mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich Ruthen, Rhodium und Platin lösen, und nur schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Nach vorsichtiger Entfernung des noch gelösten Baryts durch Schwefelsäure wird mit Luteokobaltchlorid gefällt. Das gefällte Rhodiumsalz wird vollständig ausgewaschen, geglüht und mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, es bleibt metallisches Rhodium zurück. Das Ruthen und Platin werden, wie oben angegeben ist, getrennt.

Die Methode, welche Deville und Debray anwenden, um die verschiedenen Abänderungen des Osmium-Iridiums zu untersuchen, ist in vieler Hinsicht eine ganz eigenthümliche. Zuerst befreien sie das Osmium-Iridium von allen fremdartigen, namentlich den oxydirten begleitenden Mineralien, welche durch ein sorgfältiges Waschen und Schlämmen nicht vollständig weggeschafft werden können, durch Schmelzen mit Borax und der zwei- oder dreifachen Menge Silber. Die Hitze, welche dazu angewandt werden mufs, mufs ein wenig stärker sein, als die des Schmelzpunktes des Silbers. Die oxydirten Substanzen lösen sich im Borax auf, das Osmium-Iridium geht in das Silber. Nach dem Erkalten braucht man nur den Regulus mit etwas Fluorwasserstoffsäure zu reinigen, wenn es nöthig ist, und zu wägen. Was er weniger wiegt, als das angewandte Osmium-Iridium und das Silber, bestand in oxydirten Mineralien.

Wenn man darauf das Silber durch Salpetersäure auflöst, so löst sich oft eine kleine Menge von Osmium und Iridium darin auf, welche aber nach Deville und Debray nicht als Osmium-Iridium im Erze

enthalten war, sondern als eine Legirung von Platin und Iridium, welche sich im schmelzenden Silber löst, während das Osmium-Iridium darin unlöslich ist, und nach der Behandlung mit Salpetersäure mit seinen unveränderten Eigenschaften zurückbleibt.

Das so gereinigte Osmium-Iridium wird nun auf die (S. 247) angegebene Weise fein zertheilt und mit fünf Theilen Baryumsuperoxyd, oder mit einem Theile salpetersaurer Baryterde, welche vorher von ihrem Decrepitationswasser befreit sein mufs, und drei Theilen Baryumsuperoxyd in einem glasirten Porcellanmörser oder in einem Achatmörser innig gemengt. Je mehr man übrigens von dem Gemenge anwendet, um so sicherer wird die ganze Menge des Osmium-Iridiums aufgeschlofsen; jedenfalls aber mufs sowohl das Baryumsuperoxyd als auch die salpetersaure Baryterde genau gewogen worden sein. Man bringt das Gemenge in einen Silbertiegel, und erhitzt diesen entweder der Sicherheit wegen in einem irdenen Tiegel in einem schwachen Kohlenfeuer, oder unmittelbar über einer Gas- oder Spirituslampe. Das schwache Glühen mufs ein bis zwei Stunden hindurch fortgesetzt werden, während dessen man den Tiegel gut bedeckt hält, um den Zutritt der Kohlensäure der Luft möglichst zu verhindern. Wendet man nur Baryumsuperoxyd an, so erreicht man eine eben so vollständige Zersetzung, aber erst nach längerer Zeit. Da aber auch das Gemenge von Baryumsuperoxyd und salpetersaurer Baryterde bei dem Erhitzen nicht schmilzt, und man daher keinen Verlust zu befürchten hat, so ist dasselbe vorzuziehen.

Die geglühte Masse ist zerreiblich und läfst sich gut aus dem Tiegel bringen; das wenige, was von der schwarzen Masse am Tiegel hängen bleibt, wird durch etwas Wasser weggenommen. Man bringt alles in eine Porcellanschale, bedeckt sie mit einem grofsen Trichter und läfst ungefähr, wenn man 2 Grm. Osmium-Iridium angewandt hat, 100 C. C. Chlorwasserstoffsäure und 20 C. C. Salpetersäure in die Schale fliefsen, darauf bringt man das Ganze bis zum Kochen, und unterhält dasselbe so lange, bis aller Geruch nach Ueberosmiumsäure verschwunden ist. Der Trichter verhindert die Verluste, die durch Sprützen entstehen könnten.

Man bestimmt auf diese Weise den Gehalt des Osmiums in der Legirung durch den Verlust. Die Austreibung der Ueberosmiumsäure ist eine langwierige Operation, die erst nach der gehörigeu Zeit vollständig erfolgt. Deshalb giebt die Bestimmung des Osmiums durch den Verlust genauere Resultate. Will man aber das Osmium unmittelbar bestimmen, so geht dies auch an, wenn man anstatt der Porcellanschale eine Retorte anwendet und die Ueberosmiumsäure abdestillirt, nachdem man durch den Tubus das Königswasser hineingebracht hat.

Digitized by Google

Das Destillat wird dann mit Ammoniak gesättigt und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt (S. 216).

Die Flüssigkeit, von der die Ueberosmiumsäure entweder verjagt oder abdestillirt ist, wird langsam bei niedriger Temperatur bis beinahe zur Trocknifs abgedampft, worauf man Wasser und ein wenig Säure hinzufügt, wodurch sich kein Geruch nach Ueberosmiumsäure entwickeln darf. Man erhitzt die Flüssigkeit, decantirt, und nachdem alles Chlorbaryum in Wasser aufgelöst ist, findet man am Boden der Schale etwas farblose Kieselsäure, welche in dem angewandten Baryumsuperoxyd enthalten war, und ein schweres Pulver, das aus Osmium-Iridium besteht, welches der Einwirkung der Baryterde entgangen ist. Wenn auch die Menge desselben sehr gering ist, so darf es doch nicht vernachlässigt werden; man spült es in eine Platinschale, wäscht es in derselben mit etwas Chlorwasserstoffsäure, und darauf mit Wasser, wägt es nach dem Trocknen und zieht das Gewicht von dem des angewandten Osmium-Iridiums ab. Wenn man 2 Grm. davon angewandt hat, so beträgt die Menge des unlöslichen Rückstands 0,02 bis 0,03 Gramm. Die gröfsere und geringere Menge beruht übrigens auf der gröfseren oder geringeren Sorgfalt, mit welcher die Substanz gepulvert, und mit der Baryterde gemengt worden ist. Je mehr man auch von dieser angewandt hat, desto vollständiger wird das Osmium-Iridium zersetzt.

Die decantirte Flüssigkeit enthält wegen des grofsen specifischen Gewichts niemals auch nur die kleinste Spur von unaufgeschlossenem Osmium-Iridium, wie schnell auch das Decantiren vor sich gegangen sein mag, aber sie enthält noch einige Flocken von Kieselsäure, die indessen von keinem Nachtheil sind. Man fügt genau die Menge von Schwefelsäure hinzu, die nöthig ist, um die Baryterde zu fällen. Eine sehr kleine Menge von Schwefelsäure im Ueberschufs schadet nichts, wie auch andrerseits eine sehr geringe Menge von Chlorbaryum von keinem grofsen Nachtheile ist, da dieses mit dem Rhodium später abgeschieden wird. Die schwefelsaure Baryterde setzt sich leicht ab, wenn das Ganze auf einem Sandbade erwärmt wird.

Die über der schwefelsauren Baryterde stehende Flüssigkeit ist ganz ausserordentlich dunkel rothgelb gefärbt, und selbst bei einer sehr mäfsigen Dicke vollkommen undurchsichtig. Kurze Zeit vor dem Decantiren mischt man sie mit einer sehr kleinen Menge von Alkohol, um noch mehr das Absetzen der schwefelsauren Baryterde zu befördern, decantirt alsdann, wiederholt dies einigeMale und bringt die schwefelsaure Baryterde auf ein Filtrum, auf dem man sie mit Wasser, zu welchem etwas Alkohol hinzugefügt ist, vollständig auswäscht. Wenn das Waschwasser vollkommen farblos ist, kann man sicher sein, dafs das Auswaschen vollendet ist. Man

Digitized by Google

fügt dann zu der Flüssigkeit 7 bis 8 Grm. reines Chlorammonium, und erwärmt im Sandbade. Die gröfste Menge des Ammoniumiridiumbichlorids setzt sich ab, es ist aber nicht nöthig, es abzusondern, sondern man dampft langsam beinahe bis zur Trocknifs ab, und fügt dann etwas von einer concentrirten Lösung von Chlorammonium hinzu. Man bringt das Ungelöste auf ein Filtrum, wäscht es aber noch nicht aus. Wenn die abfiltrirte Flüssigkeit noch etwas Iridium enthält, so ist dieses als Sesquichlorid darin enthalten, das durch Chlorammonium nicht gefällt wird; man mufs dann ein oder zwei C. C. Salpetersäure hinzufügen und erhitzen, um zu sehen, ob dadurch ein neuer Niederschlag entsteht. Man dampft dann wiederum bei geringer Temperatur ab, setzt etwas Wasser hinzu und bringt den kleinen Niederschlag auf dasselbe Filtrum; es wird darauf alles mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen, dann mit verdünntem und endlich mit starkem Alkohol. Das Ammoniumiridiumbichlorid bringt man darauf mit dem Filtrum in einen Platintiegel, stellt diesen in einen noch gröfseren, bedeckt beide Tiegel mit ihren Deckeln und erhitzt so lange, bis alles Chlorammonium verjagt ist. Das Erhitzen mufs ausserordentlich langsam geschehen, wenn man keinen Verlust von dem Iridiumsalze haben will. Es werden darauf die Deckel von den Tiegeln abgenommen und das Filtrum bei einer möglichst niedrigen Temperatur eingeäschert. Wenn man dabei den geringsten Geruch nach Ueberosmiumsäure merkt, so mufs man mit dem Rösten fortfahren, es darauf unterbrechen, einen Tropfen Terpentinöl in den Tiegel bringen, um die niedrigeren Oxyde des Osmiums zu reduciren, und dann von Neuem rösten, bis der Geruch nach Ueberosmiumsäure vollkommen verschwunden ist. Das Iridium wird dann in Wasserstoffgas gelinde erhitzt, gewogen und mit schwachem Königswasser und zwar längere Zeit behandelt, um das darin enthaltene Platin aufzulösen. Dasselbe ist bisweilen, aber jedesmal nur in kleinen Mengen im Osmium-Iridium enthalten, und bisweilen fehlt es darin ganz. Aus der Lösung fällt man das Platin, wie es früher angegeben ist.

In dem Iridium ist nun aber noch das Ruthen enthalten, welches durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser aufgelöst wird. Aus der Lösung wird es auf die S. 219 angegebene Weise abgeschieden. (Hat man die Analyse richtig ausgeführt, so tritt weder hierbei noch bei der Behandlung des Ruthens mit Königswasser der Geruch der Ueberosmiumsäure auf). Diese Methode giebt ein wenig zu viel Ruthen, weil etwas Iridium in die Lösung der geschmolzenen Masse kommt; die Lösung des ruthensauren Kalis ist dann nicht rein orangefarben sondern schwach grünlich. Ist sie bläulich, so hat man gar kein Ruthen, sondern etwas Iridium in Lösung.

Digitized by Google

Das Rhodium findet sich in der Flüssigkeit, die von dem Ammoniumiridiumbichlorid getrennt ist. Man fügt zu derselben eine grofse Menge von Salpetersäure und dampft sie in einer Porcellanschale, die man mit einem grofsen Trichter bedeckt, bis zu einem kleinen Volumen ein, darauf bringt man sie in einen gewogenen Porcellantiegel, dampft bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockne Masse mit Schwefelammonium, setzt Schwefelpulver hinzu und glüht in einer reducirenden Atmosphäre (in einem Kohlentiegel). Das Rhodium wird darauf nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure, mit Salpetersäure und selbst mit Schwefelsäure behandelt, welche fremde Metalle und auch Thonerde ausziehen, welche letztere von dem Baryumsuperoxyd herrührt. Jedenfalls mufs man nachher das Rhodium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen.

Wenn das Osmium-Iridium Eisen und Kupfer enthält, so finden sich diese beim Rhodium als Schwefelmetalle. Zu dieser Methode bemerkt Claus, dafs ein Gemenge von Baryumsuperoxyd und salpetersaurer Baryterde das Osmium-Iridium nicht so energisch angreife, als ein Gemenge von Kalihydrat und Salpeter, dafs ferner beim Fällen der Baryterde durch Schwefelsäure Antheile von den Platinmetallen mit gefällt werden, welche durch Auswaschen nicht von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden können und dafs endlich sich das Ruthen vollständiger und reiner vom Iridium abscheiden läfst, wenn das Osmium-Iridium mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen wird, als wenn diese Operation mit dem vom Osmium befreiten Iridium vorgenommen wird.

In einigen Arten des Osmium-Iridiums, namentlich in den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich sind, doch aber nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durchs Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums unterschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Die Entfernung derselben läfst sich aber auf die von Deville und Debray angegebene Weise (S. 251) bewerkstelligen.

Nach Döbereiner kann man, wie schon früher auch Persoz

Digitized by Google

angegeben hat, das Osmium-Iridium durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum von Schwefel ganz aufschliefsen, so dafs das Produkt schon beim einmaligen Glühen mit 1 Theile kohlensauren und 2 Theilen salpetersauren Kalis fast ganz oxydirt wird, und bei Behandlung der geglühten Masse erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, und endlich mit Chlorwasserstoffsäure nur ein sehr unbedeutender Rückstand von unzersetztem Osmium-Iridium bleibt.

Nach einer früheren Methode von Claus bewerkstelligt man die Analyse des Osmium-Iridiums auf folgende Weise: Es wird zuerst in einem eisernen Mörser so gut als möglich zerkleinert, worauf das Eisen, welches vom Mörser herrührt, durch Chlorwasserstoffsäure fortgenommen werden mufs. Man legt das Pulver darauf in eine Glasröhre, und leitet eine Stunde lang Chlorgas hindurch. Es verflüchtigt sich dabei etwas Chlorosmium, welches sorgfältig in eine Kalihydratlösung geleitet wird. Das Osmium-Iridium zerreibt man darauf in einem Achatmörser, was ganz ohne Verlust geschehen kann; man legt es wieder in die Glasröhre, und leitet unter Erwärmung einen Strom von Wasserstoffgas durch dieselbe, um die Chlorverbindungen zu reduciren, worauf man die Legirung abermals mit Chlorgas behandelt, und von Neuem im Achatmörser zerreibt. Wenn man diese Operation ungefähr viermal wiederholt, so läfst sich dadurch das Osmium-Iridium in ein so feines Pulver verwandeln, dafs man in demselben keine metallisch glänzende Körner bemerken kann; das feine Pulver wird dann nach der Methode von Wöhler aufgeschlossen.

Eine andere Methode, das Osmium-Iridium zu zersetzen, ist von Fritsche und Struve angegeben worden. Man schmelzt in einem geräumigen Tiegel gleiche Theile von Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse das Dreifache des Gewichtes an Osmium-Iridium in seinem natürlichen Zustande ein, d. h. ohne es zu zerkleinern. Mit dem Erhitzen fortfahrend gelangt man bald zu dem Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwickelung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch sogleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Iridium. Die Masse fängt nun bei einer verhältnifsmäfsig nur wenig erhöhten Temperatur so stark an zu schäumen und zu steigen, dafs man das Feuer mäfsigen mufs; die Einwirkung geht energisch weiter fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an, und die Operation nähert sich ihrem Ende, sobald das Schäumen aufhört, und die Masse fest wird. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Kalihydrat wirkt jedoch nach Claus, weil es schon bei niedrigerer Temperatur den Sauerstoff verliert, weniger energisch, als ein Gemenge von Salpeter und Kalihydrat; dann ist wegen des starken Schäumens ein sehr geräumiger Tiegel erforderlich und endlich bildet sich bei Anwendung eines

Digitized by Google

Silbertiegels Chlorsilber, so dafs das Aufschliefsen durch Salpeter und Kalihydrat vorzuziehen ist.

Auf eine leichte Weise lassen sich andere Abänderungen des Osmium-Iridiums, die sich durch eine dunkle Farbe vom schwer zersetzbaren, lichten Osmium-Iridium unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie zeichnen sich nämlich dadurch bedeutend vor dem gewöhnlichen lichten Osmium-Iridium aus, dafs sie erhitzt ihren metallischen Glanz verlieren und dabei den durchdringenden Geruch der Ueberosmiumsäure verbreiten.

Da die Untersuchung dieser Legirung einfach ist, so ist es anzurathen, sehr kleine Mengen derselben, von nur einigen Centigrammen, zu analysiren, was auch schon darum nothwendig ist, weil jede einzelne Schuppe der Legirung eine etwas andere Zusammensetzung haben kann.

Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Eine kleine Menge der Legirung wird in einem kleinen gewogenen Platintiegel bei gelinder Weifsglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Aussehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Der Glühverlust wird nach dieser Zeit sehr unbeträchtlich, ohne jedoch aufzuhören. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man mit einem Glasstab, der in reines Terpenthinöl getaucht worden ist, die innere Seite des glühenden Tiegels, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter Erglühen mit Kohle verbunden wird, worauf es, wenn das Oel verdunstet ist, wiederum mit einem Osmiumgeruch verbrennt. Dies wird so oft wiederholt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt, und dadurch in metallisches Iridium verwandelt, welches indessen noch Ruthenium, Rhodium und andere Metalle enthalten kann. Zur weiteren Analyse mengt man es mit Kochsalz und erhitzt das Gemenge in Chlorgas.

Fremy bewirkt die Röstung dieser Arten von Osmium-Iridium auf die Weise, dafs er sie in einem Schiffchen in einer Porcellan- oder Platinröhre bis zu einer starken Rothglühhitze erhitzt, und gut getrocknete atmosphärische Luft darüber leitet.

In dem hinteren Theile der Röhre, in welchen man Porcellanscherben gebracht hat, setzt sich auf diesen krystallinisches Ruthenoxyd ab, offenbar durch Zersetzung von gebildeter Ueberruthensäure entstanden. Die entweichende Ueberosmiumsäure wird in gekühlten Vorlagen condensirt, und der Rest durch Kalilauge absorbirt.

Nach Deville und Debray wird durch das Rösten dieser Arten von Osmium-Iridium, wie es von Berzelius angegeben ist, nicht alles Osmium entfernt. Sie führen zuerst das Osmium-Iridium durch Erhitzen mit Zink in eine schwammige Masse über (S. 247), und er-

Digitized by Google

hitzen diese, ohne sie zu pulvern, vor dem Knallgasgebläse, indem sie dafür sorgen, dafs die Temperatur nicht so hoch wird, dafs das Osmium-Iridium schmelzen kann. Man fährt mit dem Rösten, indem man die Flamme bald oxydirend und bald reducirend macht, so lange fort, bis man keine Ueberosmiumsäure mehr riecht, und bis der Rückstand, der von Berzelius angegebenen Probe unterworfen (B. I. S. 368), kein Osmium mehr erkennen läfst.

XXXVII. Gold.

Bestimmung und Abscheidung des Goldes. — Das Gold wird als Metall gewogen, da es sich beim Glühen an der Luft nicht verändert und aus seinen Auflösungen leicht als solches erhalten werden kann. Um das Gold aus seinen Auflösungen abzuscheiden, reducirt man es. Man wendet dazu gewöhnlich eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder Oxalsäure an. Durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird das Gold als ein feines braunes Pulver gefällt und es setzt sich nicht so fest an die Wände des Gefäfses, als das durch andere Reductionsmittel ausgeschiedene Gold. Die Reduction geschieht vollständig, wenn nur eine hinreichende Menge des Eisenoxydulsalzes angewendet wird, und wird dann durch selbst bedeutende Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder von alkalischen Chlormetallen nicht verhindert oder verlangsamt*). Es ist indessen gut, das Ganze nach dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes an einem mäfsig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen und das Verbrennen des Filtrums kann in einem Porcellantiegel, aber auch dreist in einem Platintiegel geschehen, denn die Temperatur braucht nicht so hoch zu sein, dafs eine Legirung des Goldes mit Platin stattfinden kann.

Hat man eine neutrale Auflösung von Goldchlorid, so mufs man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft aus der Eisenoxydullösung kein Eisenoxyd ausgeschieden und mit dem reducirten Gold gefällt wird.

Enthält die Goldauflösung viel Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele seiner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so mufs man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, weil das in der Auflösung enthaltene Königswasser leicht etwas reducirtes Gold wieder auflösen kann. Es ist daher gut,

*) Dahingegen kann die Reduction des Goldes verhindert werden, wenn nur sehr kleine Mengen eines Eisenoxydulsalzes auf bedeutende Mengen von Goldchlorid und alkalischen Chlormetallen einwirken (S. 113).

Digitized by Google

vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung durch Eindampfen stark zu concentriren, und dann durch längeres Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure zu zerstören.

Hat man die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, so mufs man aufser Wasser noch freie Chlorwasserstoffsäure zur abgedampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdampfen der Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefelsauren Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden, so schadet dies nicht; es ist das immer der Fall, wenn man die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor sich zu entwickeln anfängt und Goldchlorür gebildet wird.

Wird eine Goldauflösung, welche viel Salpetersäure enthält, nicht abgedampft, so mufs wenigstens die Menge des hinzugesetzten schwefelsauren Eisenoxyduls beträchtlich sein, damit durch dasselbe die Salpetersäure zerstört werde.

Das Gold kann auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul als Goldoxydul niedergeschlagen werden, welche Methode indessen nicht so gut ist, als die so eben angeführte. Die Auflösung darf dabei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der entstandene Niederschlag mufs stark geglüht werden, damit alles etwa darin enthaltene Quecksilber daraus verjagt wird.

In sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil der Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction des Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von reiner Oxalsäure an, so wird das Gold zwar etwas langsam, aber vollständig reducirt. Die Goldauflösung mufs mit der Oxalsäure ziemlich lange, ungefähr 24 bis 48 Stunden, warm digerirt werden. Schneller erfolgt die Reduction des Goldes aus nicht zu saurer Auflösung durch Lösungen neutraler oxalsaurer Alkalien; sie fängt bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Augenblicken an. Ohne zu erhitzen, kann das reducirte Gold nach einigen Stunden filtrirt werden, früher wenn man erhitzt. Während der Reduction des Goldes findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt, weshalb man Sorge tragen mufs, dafs nichts von der Flüssigkeit durch Spritzen verloren geht. Die Reduction des Goldes durch Oxalsäure geht aber nur schwer oder doch sehr langsam vor sich, wenn in der Lösung Chlorwasserstoffsäure zugegen ist. Ist die Menge derselben bedeutend, so kann in concentrirten Auflösungen selbst durch langes und anhaltendes Kochen gar kein Gold durch Oxalsäure aus der Auflösung reducirt werden; es gelingt dies erst, wenn das Ganze mit einer grofsen Menge von Wasser verdünnt worden ist; aber auch dann geschieht die Reduction des Goldes vollständig erst nach langem Kochen. Andere Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, äufsern keine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure, denn auch bei Anwesenheit ziemlich bedeutender Mengen jener Säuren erfolgt durch Oxalsäure

Digitized by Google

eine Reduction des Goldes in concentrirten Lösungen, besonders wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird. Wie freie Chlorwasserstoffsäure, so wirken auch Lösungen von alkalischen Chlormetallen. Es ist in allen diesen Fällen die Verwandtschaft des Goldchlorids zu den alkalischen Chlormetallen und zu der Chlorwasserstoffsäure, wodurch die Reduction des Goldes erschwert wird. Uebrigens fällt bei gehöriger Verdünnung, durch Erhitzen und durch langes Stehen das Gold endlich vollständig. Je langsamer aber das Gold sich aus einer Lösung durch Reduction absetzt, desto mehr scheidet es sich in feinen gelben Lamellen aus, die bei kleinen Mengen sich fest an die Wände des Gefäſses ansetzen, und schwer von denselben auf mechanischem Wege zu trennen sind. Je schneller das Gold sich aus der Lösung absondert, desto mehr scheidet es sich als braunes Pulver aus. Wenn sich das Gold fest an die Wände des Gefäſses angesetzt hat, so ist man oft gezwungen, es in einer kleinen Menge von Königswasser wieder zu lösen, und aus der Lösung von Neuem zu fällen.

Enthält die Goldlösung viel Salpetersäure, so kann, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, das Königswasser etwas reducirtes Gold wieder auflösen; man muſs daher auf dieselbe Weise, wie es vorher beschrieben ist, die Salpetersäure vertreiben.

Das Gold kann noch durch viele andere Substanzen, besonders organische, niedergeschlagen werden, doch scheinen die so eben erwähnten hierzu die vorzüglichsten zu sein. Bei einem Ueberschusse von Kali fällen aus Goldlösungen fast alle organische Substanzen Goldoxydul in Form eines schwarzen Pulvers, welches durch Glühen sich leicht in metallisches Gold verwandelt.

Wenn in einer Auflösung bloſs Gold und keine andere feuerbeständige Substanz enthalten ist, so könnte man wohl die Auflösung bis zur Trockniſs abdampfen und die trockene Masse in einem Porcellantiegel glühen, wobei metallisches Gold allein zurückbleiben würde. Indessen dann ist das Gold oft auf der ganzen Oberfläche des Gefäſses ausgebreitet, läſst sich schwer von den Wänden desselben trennen, und kann daher schwerer gesammelt werden, als wenn es durch eine reducirende Substanz niedergeschlagen ist.

Trennung des Goldes von anderen Metallen, den alkalischen Erden und den Alkalien. — Diese Scheidung kann nach verschiedenen Methoden geschehen. Ist das Gold als Chlorid in Auflösungen enthalten (als Oxyd ist das Gold in den meisten Sauerstoffsäuren unlöslich), so kann man es von sehr vielen Metallen auf die Weise trennen, daſs man es aus den Auflösungen, nachdem dieselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht sind, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul fällt. Man kann es auch dann

Digitized by Google

vermittelst der Oxalsäure reduciren, nur mufs dann nur wenig Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, und ein Ueberschufs vermieden werden; auch mufs dann das Ganze mit vielem Wasser verdünnt werden.

Die meisten Metalloxyde, deren Metalle eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, werden durch diese Reagentien nicht gefällt. In den meisten Fällen ist bei solchen Trennungen die Reduction des Goldes vermittelst Oxalsäure vorzuziehen, da in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die anderen Metalle schwerer bestimmt werden können, wenn in derselben grofse Mengen von aufgelöstem Eisen enthalten sind.

Wenn das Gold vermittelst Oxalsäure von anderen Metallen aus Auflösungen getrennt ist, so mufs man nicht versäumen, nach der Reduction des Goldes noch Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Sehr viele Metalloxyde bilden nämlich mit der Oxalsäure in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, welche aber in einer gehörigen Menge von Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. Dafs man nicht vor der Reduction die Chlorwasserstoffsäure hinzufügen mufs, ergiebt sich aus dem, was oben von der Reduction des Goldes durch Oxalsäure erwähnt ist.

In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Substanzen, welche mit dem Golde verbunden waren, nach Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben sind. Auf diese Weise kann man das Gold vom Kupfer, Uran, Wismuth, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan, so wie von Erden und Alkalien trennen. Diese Methode kann nicht angewandt werden, wenn Silber oder grofse Mengen von Blei vom Golde getrennt werden sollen, da deren Chlorverbindungen in sauren Auflösungen theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich sind. Es ist auch nicht rathsam, das Gold in Auflösungen vermittelst Oxalsäure vom Platin zu trennen, obgleich letzteres durch Oxalsäure nicht wie das Gold regulinisch gefällt wird.

Man kann das Gold vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren, verdünnten Auflösung fällen, und es dadurch von den Substanzen trennen, die aus der sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Wenn man das Gas durch eine warme Auflösung des Goldes strömen läfst, so wird leicht der Schwefel des Schwefelgoldes zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt, während sich metallisches Gold ausscheidet; es geht aber dadurch kein Gold in Lösung, wenn diese nicht neben der Chlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure enthält; jedenfalls ist das Gold vollständig aus der Lösung gefällt, wenn diese einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff enthält. Das Schwefelgold glüht man nach dem Trocknen in einem Porcellan- oder Platintiegel, wodurch der Schwefel sich leicht verflüch-

Digitized by Google

tigt und das Gold zurückbleibt. Auf diese Weise kann in Auflösungen das Gold vom Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Mangan, von den Erden und den Alkalien getrennt werden.

Da das Gold von einfachen Säuren nicht aufgelöst wird, so kann man sich der verdünnten reinen Salpetersäure, und in manchen Fällen der Chlorwasserstoffsäure bedienen, um in Legirungen das Gold von anderen Metallen zu trennen, da die meisten derselben in Salpetersäure und einige auch in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. Man darf zur Auflösung keine zu starke Salpetersäure kochend anwenden, weil sonst durch die entstehende salpetrichte Säure eine höchst geringe Spur von Gold aufgelöst werden könnte.

Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dafs es mehrere Metalle giebt, wie Silber und Blei, die für sich allein, oder auch mit anderen Metallen verbunden, mit Leichtigkeit von der Salpetersäure aufgelöst, in ihren Legirungen mit Gold aber schwer von dieser Säure angegriffen werden, wenn eine beträchtliche Menge Gold mit ihnen verbunden ist, und sie nicht zu dünnen Blechen ausgewalzt sind. Es ist daher besser, eine goldhaltige Legirung, wenn sie quantitativ analysirt werden soll, und wenn sie nicht viel Silber oder Blei enthält, in Königswasser aufzulösen, aus dieser Lösung die Salpetersäure durch Abdampfen zu vertreiben, und dann das Gold zu fällen, was, wie schon oben angeführt wurde, in diesem Falle am besten durch Oxalsäure geschieht.

Besser als durch Salpetersäure kann man das Gold von den meisten Metallen in Legirungen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf die Weise trennen, wie es bei der Scheidung des Platins vom Silber gezeigt ist (S. 226).

Trennung des Goldes vom Platin. — Gold und Platin können auf die Weise getrennt werden, dafs man aus der concentrirten Auflösung in Königswasser das Platin als Doppelsalz durch Chlorammonium oder Chlorkalium fällt, wie es S. 223 angeführt ist. Die entsprechenden Doppelverbindungen des Goldchlorids sind sowohl in concentrirten Lösungen von Chlorkalium oder Chlorammonium, als in ätherhaltigem Alkohol löslich. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem der gröfste Theil des Alkohols, wenn man diesen angewendet hat, durch gelindes Erwärmen vertrieben ist, das Gold vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt. — Auf dieselbe Weise könnte auch Iridium vom Golde getrennt werden.

Eine zweite Methode der Trennung des Goldes vom Platin ist die, dafs man die Legirung in Königswasser löst, und die Lösung mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisenchlorür versetzt, wodurch das Gold metallisch ausgeschieden wird, während das aufgelöste Platin dadurch nicht verändert wird. Man läfst das Ganze zwölf Stunden

Digitized by Google

stehen, filtrirt darauf das Gold, und wäscht es aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure stark sauer und fällt dann das Platin durch eine concentrirte Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium, wobei man beachten mufs, was S. 225. bei der Trennung des Platins vom Eisen angeführt ist.

Durch diese Methode der Scheidung erhält man übrigens ein sehr genaues Resultat.

Diese beiden Methoden der Trennung des Goldes und Platins sind unstreitig der vorzuziehen, nach welcher man diese Legirung mit dem Dreifachen ihres Gewichts an Silber zusammenschmelzt, und die ausgewalzte Legirung mit Salpetersäure behandelt. Mit Silber und Gold gemeinschaftlich verbunden, löst sich mit dem Silber das Platin auf, wenn seine Menge nur gering ist, wie weiter unten angeführt ist. Enthält aber das Platin zugleich kleine Mengen von Iridium und Rhodium, so bleiben auch diese ungelöst.

Es ist schon oben S. 242 bemerkt worden, dafs man nach Deville aus dem Platinerze das Gold, das darin fast immer, obgleich in sehr geringer Menge, enthalten zu sein scheint, durch Kochen mit Quecksilber ausziehen kann.

Trennung des Goldes vom Palladium. — Verbindungen von Gold und Palladium, welche in der Natur vorkommen, können durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zerlegt werden. Man schmelzt mit der sechs- bis achtfachen Menge des Salzes längere Zeit, indem man die verdampfte Säure nach vorhergehender Abkühlung der geschmolzenen Masse durch etwas concentrirte Schwefelsäure ein oder zwei Mal ersetzt. Die geschmolzene Masse enthält Palladiumoxydul; sie wird mit Wasser behandelt, welches das Gold ungelöst zurückläfst. Es ist anzurathen, dasselbe noch einmal mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen, um zu sehen, ob dadurch noch etwas Palladium aufgelöst wird. Aus der wässrigen Lösung fällt man zuerst durch etwas Chlorwasserstoffsäure das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber, (Silber ist wohl in jeder natürlichen Legirung von Gold und Palladium, wenn auch oft nur in sehr geringer Menge, enthalten) und dann das Palladiumoxydul durch Quecksilbercyanid (S. 204). Das ungelöste Gold wird in Königswasser gelöst, und aus der Lösung durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt. In der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit können noch kleine Mengen von Platinmetallen enthalten sein, welche nicht durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oxydirt und aufgelöst worden sind.

Trennung des Goldes vom Silber. — Die Trennung dieser beiden Metalle, welche für technische Zwecke sehr wichtig ist, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Sie geschieht gewöhnlich so, dafs man die Legirung beider Metalle, nachdem man das

Digitized by Google

Verhältnifs der Bestandtheile durch das Probiren auf dem Probirsteine ungefähr ermittelt hat, mit einer genau gewogenen Menge von reinem Silber zusammenschmelzt. Die Menge des in der Legirung enthaltenen Silbers mit dem, das hinzugesetzt worden ist, mufs in der zusammengeschmolzenen Masse ungefähr $2\frac{1}{2}$- bis 3mal so viel betragen, als die des Goldes. Das Zusammenschmelzen geschieht auf der Kupelle in einem Probirofen, nachdem man noch 3- bis 4mal so viel reines Blei, als die Masse wiegt, hinzugefügt hat, weil die Hitze des Probirofens nicht hinreichend grofs ist, um das Silber mit dem Golde vollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf das Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe Temperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit dem gebildeten Bleioxyd von der Masse der Kupelle eingesogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird darauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu einer Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen ist, in einem Kolben mit reiner Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,20 behandelt und mäfsig erwärmt. Es wird hierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold ungelöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, giefst man sie ab, giefst eine stärkere reine Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,30 auf den Rückstand, kocht denselben damit, giefst die Säure herunter, und spült den Rückstand mit destillirtem Wasser wiederholt ab, bis in dem Abspülwasser kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hiuzugefügt wird. Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form der Rolle, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und dann gewogen. Der Silbergehalt findet sich durch den Verlust.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dafs die Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei. Man mufs zur Analyse nicht mehr als ungefähr ein halbes Gramm anwenden, weil bei gröfseren Mengen das Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des Silbers beträchtlich ist, weil nur in diesem Falle das Silber vom Golde durch blofse Salpetersäure nicht getrennt werden kann. Ist hingegen in einer zu untersuchenden Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Die Scheidung durch die Quart giebt indessen nicht vollkommen genaue Resultate. Der Zusatz von Silber ist immer so gering, dafs nach Behandlung mit Salpetersäure das Gold die Rollenform behalten

Digitized by Google

mufs. Nun kann man indessen wohl annehmen, dafs, so lange dies der Fall ist, das Gold noch einen kleinen, wenn auch oft höchst unbedeutenden Rückhalt von Silber behält. Das Gold ist nur dann rein, wenn man es mit so viel Silber legirt hatte, dafs es nach Behandlung mit Salpetersäure als Pulver zurückbleibt. Dazu gehören ungefähr 7 bis 8 Theile Silber gegen einen des Goldes. Ein solches Verfahren würde aber bei technischen Untersuchungen nicht praktisch sein.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man besser auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so ist es am besten, die zu einem Bleche ausgeplattete Legirung mit Königswasser längere Zeit zu erwärmen. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein kleiner Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, läfst das Chlorsilber sich vollständig absetzen und filtrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man entweder das aufgelöste Gold durch ein Eisenoxydulsalz, oder man dampft sie so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt ist, und fällt darauf das Gold durch Oxalsäure, um dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die Metalle, welche mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten, zu bestimmen. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil angewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behandelt man eine solche Legirung selbst in fein ausgeplatteten Blechen mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dafs er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen mufs man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen stattfinden, deren Silbergehalt wenigstens 70 Procent beträgt. Man erwärmt die concentrirte Legirung mit Salpetersäure, und zertheilt nach Einwirkung derselben das rückständige Gold durch einen Glasstab zu einem Pulver, damit man sicher sein kann, dafs alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur zu technischen Zwecken angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen

Digitized by Google

werden kann. Man wiederholt das Kochen mit Salpetersäure, filtrirt darauf das unaufgelöst gebliebene Gold und wäscht es gut aus. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold nach dem Wägen in Königswasser aufzulösen, um zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und ob man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält. Es ist dies namentlich der Fall, wenn, wie schon oben angeführt, das Gold nicht als Pulver erhalten worden war.

Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die anderen in der Legirung enthaltenen Metalle bestimmen. Hat man sich indessen bei der Auflösung des Goldes in Königswasser überzeugt, dafs dasselbe noch Silber enthält, so kann diese Auflösung mit der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit vermischt werden, wodurch das Silber als Chlorsilber gefällt wird. Man filtrirt dasselbe, reducirt aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gold, und verfährt dann überhaupt so, als wenn die Legirung mit Königswasser auf die vorher beschriebene Weise behandelt worden wäre.

Enthält eine Legirung mehr als 15 Procent, aber weniger als 70 Procent Silber, so kann bei wissenschaftlichen Untersuchungen weder die eine, noch die andere dieser Methoden angewandt werden, die nur für technische Zwecke genügende Resultate geben. Bei der Methode durch die Quart kann ein Ungeübter zu Resultaten kommen, die selbst für einen technischen Zweck bisweilen zu ungenau sind.

Wollte man eine Goldverbindung, welche ungefähr zwischen 15 bis 70 Procent Silber enthält, durch die Methode untersuchen, dafs man sie mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers zusammenschmelzt, und die geschmolzene Masse mit reiner Salpetersäure behandelt, so kann man nicht füglich die Legirung mit dem Silber in einem kleinen Tiegel in einem Ofen schmelzen; denn hierbei setzen sich oft sehr kleine Kügelchen der geschmolzenen Masse an die Wände des Tiegels an, welche schwer vollständig gesammelt werden können. Man kann ferner nicht die zusammengeschmolzene Legirung durch Befeilen von allen Spuren der Tiegelmasse reinigen, da es durchaus nothwendig ist, zur Analyse die ganze Masse der zusammengeschmolzenen Metalle anzuwenden, weil diese nicht in allen Theilen gleichförmig, sondern in den verschiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kupelle in der Muffel eines Probirofens geschehen, weil dazu die Hitze desselben nicht hinreicht.

Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie nachher

Digitized by Google

durch blofse Salpetersäure behandelt werden kann. Am besten pafst dazu reines Blei, das man sich durch Glühen des käuflichen Bleizuckers mit etwas Kohle verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Lampe zusammenschmelzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne dafs sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, durch reine Salpetersäure vollständig zerlegen läfst. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden mufs, um bei der Auflösung zu erkennen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten und sehr stark verdünnten Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung in einer nicht hinlänglich verdünnten Auflösung, so kann mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, welches sich zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber nur schwer entfernen läfst.

Hat sich bei der Auflösung des Goldes in Königswasser eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäfsiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxydulauflösung; und da man nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder anderen Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau zu finden, ist es zweckmäfsig, einen anderen Theil der Legirung nach einer anderen Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der gröfsten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile genau bestimmen kann. Man behandelt die zu einem sehr dünnen Bleche ausgeplattete Legirung mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure selbst bei starkem Erwärmen gänzlich aufgehört hat, giefst man die Flüssigkeit herunter, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die am-

Digitized by Google

moniakalische Auflösung giefst man zu der früheren Auflösung in Königswasser, wodurch aus ersterer, wenn sie dadurch sauer wird, das Chlorsilber sich niederschlägt; das rückständige Blech hingegen behandelt man von Neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung aufgelöst ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dafs die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold vermittelst Oxalsäure, und bestimmt in der vom Golde getrennten Auflösung die kleinen Mengen der anderen Metalle.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb man sie nur anwendet, wenn in einer Legirung aufser Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Wegen der durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig abgeschieden, und es bleibt daher immer anzurathen, einen anderen Theil der Legirung nach der vorher beschriebenen Methode vermittelst Zusammenschmelzen mit Blei, und Behandeln der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Eine andere Methode der Trennung des Goldes und Silbers, welche den Vortheil hat, dafs sie jedenfalls eine Scheidung bewirkt, in welchem Verhältnifs auch beide Metalle legirt sein mögen, ist die vermittelst Schwefelsäure. Die zu einem dünnen Bleche ausgewalzte Legirung wird mit einem Ueberschusse von concentrirter reiner Schwefelsäure, am besten in einer geräumigen Platinschale so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und die Säure in dicken Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Wenn man nach dem Erkalten die saure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich der gröfste Theil des aufgelösten schwefelsauren Silberoxyds aus, das durch mehr hinzugefügtes heifses Wasser aufgelöst werden mufs. Nachdem man die Flüssigkeit abgegossen hat, behandelt man das ungelöste Gold noch einmal mit Schwefelsäure, um den etwa noch vorhandenen Rückhalt von Silber aufzulösen, und wäscht das Gold so lange mit heifsem Wasser aus, bis das Waschwasser durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird. Wenn man das Gold in Königswasser auflöst, so scheidet sich bisweilen nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser noch eine Spur von Chlorsilber aus, dessen Menge man bestimmt.

Aus der vom Gold abfiltrirten Flüssigkeit wird das Silber durch Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem geräumigen Platintiegel kann die quantitative Trennung des Goldes vom

Digitized by Google

Silber noch sicherer bewerkstelligt werden, als durch Schwefelsäure. Es ist indessen auch hierbei rathsam, besonders bei einem sehr bedeutenden Silbergehalte, das Schmelzen zu wiederholen, um alles Silber sicher aus dem ungelösten Golde zu entfernen.

Diese Wiederholung kann am besten auf die Weise stattfinden, dafs man zu der geschmolzenen Masse concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, abdampft und dann schmelzt.

Trennung des Goldes vom Silber und Platin. — Die sicherste Trennung dieser drei Metalle ist die, dafs man die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale erhitzt, oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt, auf die Weise, wie es bei der Trennung des Silbers vom Platin und vom Golde gezeigt ist. Das aufgelöste Silber wird als Chlorsilber bestimmt. Das unaufgelöste Platin und Gold löst man in Königswasser, wobei nach Verdünnung mit Wasser eine Spur von Chlorsilber sich absondern kann. In der Auflösung trennt man das Platin vom Golde nach einer der beiden Methoden, die oben (S. 262) beschrieben sind.

In Verbindung mit Gold und Silber zeigt merkwürdiger Weise das Platin in mancher Hinsicht ein ganz anderes Verhalten, als in Verbindung mit Silber allein. Behandelt man eine Legirung der drei Metalle mit reiner starker Salpetersäure, und ist die Menge des Goldes und des Platins nicht sehr bedeutend gegen die des Silbers, so löst sich mit dem Silber alles Platin in der Säure auf, während das Gold allein ungelöst zurückbleibt. Es ist durch Versuche noch nicht ausgemittelt, wie grofs die Quantität des Platins in der Legirung sein darf, um noch in der Salpetersäure aufgelöst zu werden; sie scheint indessen nicht mehr als 10 Procent betragen zu dürfen. Die Auflösung hat übrigens die den Platinbioxydauflösungen eigenthümliche gelbbraune Farbe. Man hat vorgeschlagen, die Eigenschaft des Platins in Verbindung mit Silber sich aufzulösen, zur Trennung des Platins vom Golde zu benutzen, wie dies schon oben S. 263 angeführt ist. Man schmelzt das platinhaltige Gold mit vielem Silber zusammeu, um gemeinschaftlich mit dem Silber das Platin in Salpetersäure zu lösen, während das Gold ungelöst zurückbleibt.

Die Methode der Analyse einer Legirung der drei Metalle, welche am schnellsten zum Ziele führt, könnte daher folgende sein: Man behandelt einen Theil der Legirung mit concentrirter Schwefelsäure, und wägt das ungelöste Gold und Platin. Einen anderen Theil kocht man mit starker reiner Salpetersäure und wägt das allein zurückgebliebene Gold. Auf diese Weise können aber nur Legirungen untersucht werden, die viel Silber und nur wenig Gold und Platin enthalten.

Wenn man aus der salpetersauren Auflösung des Platins und Silbers letzteres durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällt, so

Digitized by Google

erhält man es nach dem Auswaschen platinhaltig und von gelblicher Farbe. Man kann indessen das Chlorsilber rein und von ganz weifser Farbe erhalten, wenn man nach der Fällung die über dem Chlorsilber stehende platinhaltige Flüssigkeit abgiefst, und dasselbe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst und einige Zeit digeriren läfst. Die Säure nimmt Platin auf und färbt sich gelb. Man giefst sie vom Chlorsilber ab, und wiederholt die Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, bis diese nicht mehr gefärbt wird, und das Chlorsilber ganz weifs geworden ist. Nach hinlänglicher Verdünnung der Chlorwasserstoffsäure mit Wasser sammelt man alles Chlorsilber, und erhält nun erst dasselbe so rein, dafs man das Gewicht des Silbers aus demselben bestimmen kann.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, dafs man die gewogene Legirung auf der Kupelle in einem Probirofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmelzt und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet. (Auf ähnliche Weise wird durch Kupellation die Menge von anderen unedlen Metallen im Golde gefunden.)

Enthält eine zu untersuchende Legirung aufser Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche blofs aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probiren auf dem Probirstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, dafs die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3- bis 4mal so viel, als die des Goldes, beträgt. Man schmelzt dies mit 3- bis 4mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kupelle in einem Probirofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kupelle eingesogen sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, der Verlust ergiebt die Menge des Kupfers. Das Gold wird vom Silber auf die oben (S. 265) beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt und gewogen.

Da diese Methoden keine sehr genauen Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie weniger bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen mufs, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden (S. 265 und 268).

Digitized by Google

XXXVIII. Zinn.

Bestimmung und Abscheidung des Zinns. — Man kann das Zinn aus seinen Lösungen, die keine feuerbeständigen Bestandtheile enthalten, nur selten vollständig als Zinnoxyd auf die Weise erhalten, dafs man die Lösung abdampft, und den trocknen Rückstand beim Zutritt der Luft glüht. Ist in der Lösung neben [a]Zinnoxyd (Zinnsäure) Chlorwasserstoffsäure enthalten, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers beim Abdampfen der Lösung, wenn sie anfängt concentrirt zu werden, der gröfste Theil des Zinnoxyds als Zinnchlorid, und auch ein Zusatz von Schwefelsäure und von Salpetersäure kann die Verflüchtigung desselben nicht verhindern. Nur wenn [b]Zinnoxyd (Metazinnsäure) in einer Lösung enthalten ist, kann, besonders nach dem Zusetzen von Schwefelsäure, vorhandene Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden, und es bleibt alles Zinn als Zinnoxyd zurück, von welchem durch Glühen alle Schwefelsäure verjagt werden kann. Enthält indessen die chlorwasserstoffsaure Auflösung des [b]Zinnoxyds auch Salpetersäure, so bildet sich Zinnchlorid, und je nach der Menge der anwesenden Salpetersäure verflüchtigt sich mehr oder weniger Zinnchlorid während des Abdampfens, jedoch besonders erst, wenn die Lösung sehr concentrirt geworden ist.

Uebrigens können die Zinnverbindungen, die keine feuerbeständigen Bestandtheile und keine Substanzen enthalten, die beim Erhitzen flüchtige Verbindungen mit Zinn bilden können, durch Glühen beim Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandelt werden. Es ist dies namentlich, wie dies weiter unten erwähnt ist, bei den Verbindungen des Zinns mit dem Schwefel der Fall.

Die beste und einfachste Methode, das Zinn, es mag als Oxydul oder als Oxyd in einer Lösung enthalten sein, zu bestimmen, ist die, es vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzinn zu fällen, und dies in Zinnoxyd zu verwandeln. Die Auflösung darf nicht, auch wenn sie sehr verdünnt ist, durch Abdampfen concentrirt werden, weil sich bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure etwas Zinnchlorid verflüchtigen könnte. Die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas geschieht aus saurer Lösung. Wenn man indessen aus einer alkalischen Auflösung, welche zinnsaures Alkali enthält, das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas fällen will, so ist es nicht nöthig, so viel Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen, dafs das ausgeschiedene Zinnoxyd vollständig wieder gelöst wird; man braucht nur so viel hinzuzufügen, dafs die Auflösung das Lackmuspapier stark röthet. Man leitet darauf durch die klare oder milchichte Flüssigkeit einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe darnach riecht. Das sich bildende gelbe Schwefelzinn fällt etwas langsam. Das etwa ausgeschiedene Zinnoxyd,

Digitized by Google

welches in der Flüssigkeit suspendirt enthalten ist, wenn die Auflösung des zinnsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt ist, wird ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas nach und nach in gelbes Schwefelzinn verwandelt. Nach der Fällung läfst man, ehe man filtrirt, das Ganze einige Zeit lose bedeckt so lange an der Luft stehen, bis es fast nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. — Hat die Lösung Zinnoxydul enthalten, so ist der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag dunkelbraun, und er zeigt auch eine braune Farbe, wenn neben dem Oxydul auch bedeutende Mengen von Zinnoxyd in der Lösung enthalten waren. Das dem Oxydul entsprechende Schwefelzinn wird aus seinen Lösungen schneller vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, als das gelbe Schwefelzinn, und kann filtrirt werden, wenn auch die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene gelbe Schwefelzinn könnte man, wenn man mit Sicherheit annehmen kann, dafs nur Zinnoxyd und kein Oxydul in der Lösung enthalten war, auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach gehörigem Trocknen wägen, um aus demselben die Menge des Zinnoxyds zu berechnen. Um zu sehen, ob es vielleicht eingemengten Schwefel enthält, könnte man es nach dem Wägen durch Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure lösen, wobei der eingemengte Schwefel ungelöst zurückbleibt. Es ist indessen ungleich einfacher, dasselbe durch Rösten in Zinnoxyd zu verwandeln, was keine Schwierigkeiten hat. — Noch weniger kann man das braune Schwefelzinn seinem Gewichte nach bestimmen, um daraus die Menge des Zinns zu berechnen, da die Lösung des Oxyduls sehr leicht etwas Oxyd enthalten kann.

Das getrocknete Schwefelzinn nimmt man so viel als möglich vom Filtrum herunter und verbrennt das letztere in einem gewogenen Porcellantiegel. Die Asche befeuchtet man mit einigen Tropfen Salpetersäure und erhitzt bis zum Glühen. Beim Verbrennen des Filtrums bilden sich nämlich kleine Zinnkugeln, die durch blofses Glühen nur sehr schwer, durch die Salpetersäure aber leicht oxydirt werden. Hierauf bringt man sämmtliches Schwefelzinn in den Tiegel, bedeckt diesen mit einem Deckel und erhitzt einige Zeit gelinde. Das getrocknete gelbe Schwefelzinn decrepitirt oft beim Erhitzen, so dafs bei Mangel an Vorsicht, besonders wenn man den Tiegel nicht bedeckt hat, ein Verlust entstehen kann. Nachdem das Decrepitiren aufgehört hat, nimmt man den Tiegeldeckel fort und erhitzt so lange beim Zutritt der Luft gelinde, bis kein bedeutender Geruch nach schweflichter Säure mehr wahrzunehmen ist. Erhitzt man gleich anfangs zu stark, so entweicht ein weifser Rauch von Zinnoxyd, weil das gelbe Schwefelzinn bei einer gewissen Temperatur unzersetzt etwas flüchtig ist; beim Zutritt der Luft oxydiren sich die Dämpfe und bilden Zinnoxyd.

Digitized by Google

Nach dem starken Glühen des Zinnoxyds legt man ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel, und erhitzt nach Verflüchtigung desselben stark beim Zutritt der Luft. Es geschieht dies, um kleine Mengen von entstandener Schwefelsäure zu verjagen. Man kann, wenn hierdurch ein kleiner Gewichtsverlust entsteht, dies noch einmal, oder so oft wiederholen, bis das Gewicht unverändert bleibt.

Das braune Schwefelzinn wird auf gleiche Weise wie das gelbe Schwefelzinn geröstet. Es verwandelt sich dadurch, wie das gelbe, vollständig in Zinnoxyd.

Wenn neben dem Schwefelzinn sich viel Schwefel ausgeschieden haben sollte, so ist dieser bei der Röstung desselben nicht nachtheilig. Man mufs nur anfangs länger eine gelinde Hitze geben, um den Schwefel zu verflüchtigen. Ein solches, mit vielem Schwefel gemengtes Schwefelzinn erhält man bei quantitativen Untersuchungen häufig, wenn dasselbe aus seinen Lösungen in alkalischen Schwefelmetallen durch eine verdünnte Säure gefällt wird.

Das Zinnoxyd kann aus seinen Auflösungen durch mehrere andere Fällungsmittel vollständig niedergeschlagen werden, doch stehen sie alle dem Schwefelwasserstoffgas nach. Das Filtrum mufs immer für sich verbrannt und die Asche mit Salpetersäure behandelt werden, aus dem beim Schwefelzinn angegebenen Grunde.

Man kann das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen vollständig durch Ammoniak fällen. Der Niederschlag darf aber nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, weil er sich in diesem auflöst, nachdem das ammoniakalische Salz ausgewaschen ist; man mufs dazu eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Ammoniak anwenden. Chlorammonium darf man nicht nehmen, weil dann beim Glühen Zinnchlorid entweicht.

Ein sehr gutes Fällungsmittel des Zinnoxyds aber ist die Schwefelsäure, wodurch beide Modificationen des Zinnoxyds aus ihren Auflösungen vollständig abgeschieden werden, wenn diese nur durch Wasser sehr stark verdünnt werden.

Der Niederschlag mufs erst nach längerem Stehen filtrirt werden; er läfst sich dann gut mit reinem Wasser auswaschen. Filtrirt man das Zinnoxyd ehe es sich nach längerem Stehen vollständig abgesetzt hat, so können die Theilchen des suspendirten Oxyds das Filtrum dergestalt verstopfen, dafs die Flüssigkeit nicht mehr durch die Poren des Papiers dringen kann. Bei fast keinem anderen Oxyde oder bei keinem anderen Niederschlage überhaupt finden ähnliche Schwierigkeiten statt, wie bei dem Filtriren des Zinnoxyds, wenn man dabei die Vorsicht nicht beobachtet, es sich völlig absetzen zu lassen. Enthält eine Lösung von Zinnchlorid keine freie Chlorwasserstoffsäure, so wird nach Hinzufügung von sehr vielem Wasser und von verdünnter Schwefelsäure das Zinnoxyd schnell gefällt, und setzt sich auch bald ab; es

Digitized by Google

ist aber auch in diesem Falle zweckmäfsig, die klare Flüssigkeit abzugiefsen und für sich zu filtriren, und dann erst den Niederschlag auf das Filtrum zu bringen, der sich dann leicht auswaschen läfst. Enthält indessen die Zinnchloridlösung freie Chlorwasserstoffsäure, so wird zwar das Zinnoxyd nach Hinzufügung von vielem Wasser durch verdünnte Schwefelsäure vollständig gefällt, aber der Niederschlag setzt sich weit später ab, und man darf vor 12 oder 24 Stunden nicht filtriren. Wenn das bZinnoxyd in einer Lösung ist, so enthält dieselbe gewöhnlich viel Chlorwasserstoffsäure; diese Lösung mufs daher nach Verdünnung mit Wasser, und nach Fällung mit Schwefelsäure besonders lange stehen, ehe man die Fällung filtrirt oder die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abgiefst. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, und zwar mit einem Zusatze von etwas kohlensaurem Ammoniak, wie das Zinnoxyd, welches durch Rösten des Schwefelzinns erhalten ist.

Diese Methode, das Zinnoxyd zu fällen, kann in vielen Fällen mit sehr vielem Vortheil angewandt werden, besonders wenn das Zinnoxyd von andern Oxyden getrennt werden soll, die nicht durch Schwefelsäure gefällt werden. Man hat vorgeschlagen, statt der Schwefelsäure zur Fällung des Zinnoxyds eine Lösung von schwefelsaurem Natron anzuwenden (Löwenthal). Die Fällung des Zinnoxyds wird durch dieses Salz sehr gut vollständig bewirkt, wie auch durch Lösungen anderer schwefelsaurer Salze. Es sind auch andere Salze, wie z. B. das salpetersaure Ammoniak zur Fällung des Zinnoxyds vorgeschlagen worden, aber alle diese Fällungsmittel haben keine Vortheile vor der Anwendung der verdünnten Schwefelsäure, diese hingegen kann in vielen Fällen angewandt werden, in welchen das schwefelsaure Natron keine Anwendung finden kann.

Wenn man das Zinnoxyd vermittelst der Schwefelsäure aus einer Lösung in Chlorwasserstoffsäure gefällt hat, so mufs man den Niederschlag von aller Chlorwasserstoffsäure durch Auswaschen befreit haben, weil sonst beim Glühen etwas Zinnchlorid verflüchtigt werden könnte. Wird das Waschwasser nicht benutzt, so kann dasselbe vermittelst salpetersauren Silberoxyds auf einen Chlorgehalt geprüft werden.

Man kann indessen bei der Fällung des Zinnoxyds durch Schwefelsäure zu falschen Resultaten gelangen, wenn in der Lösung gewisse Substanzen enthalten sind, welche mit dem Zinnoxyd gemeinschaftlich durch Schwefelsäure gefällt werden, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Niederschlage entfernt werden können. Zu diesen gehört besonders Phosphorsäure, welche in sehr bedeutender Menge sich mit dem Zinnoxyd verbinden kann. Enthält die Lösung des Zinnoxyds, aus welcher man dasselbe durch Schwefelsäure gefällt hat, sehr viel Chlorwasserstoffsäure, so ist die Menge der Phosphorsäure, welche

Digitized by Google

zugleich mit dem Zinnoxyd gefällt wird, zwar etwas, aber doch nicht viel geringer, als wenn keine oder nur sehr wenig freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden war.

Endlich kann selbst durch bloſses Kochen das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure gänzlich gefällt werden, wenigstens, wenn sie nicht zu viel Säure enthalten. Beide Modificationen des Oxyds werden durch Kochen gefällt. Je weniger freie Säure in der Auflösung enthalten, und mit je mehr Wasser sie verdünnt ist, um so schneller und vollständiger geschieht die Ausscheidung durch Kochen. Aber diese Methode der Ausscheidung des Zinnoxyds ist schon deshalb nicht anzurathen, weil bei längerem Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung sich etwas Zinn als Chlorid verflüchtigen könnte.

Ist das Zinnoxyd stark geglüht, so lösen Säuren nur Spuren desselben auf. Wird indessen das geglühte Zinnoxyd in fein zertheiltem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, der nur wenig Wasser zugesetzt ist, so lange erhitzt, bis ein Theil der Schwefelsäure fortgeraucht ist, so löst es sich in der Säure zu einem dicken Syrup auf, der aber, wenn er mit einer hinreichenden Menge von Wasser verdünnt wird, alles aufgelöste Zinnoxyd fallen läſst. Schmelzt man das geglühte Zinnoxyd mit zweifach-schwefelsaurem Kali, so löst es sich in dem schmelzenden Salze auf; wenn man indessen die geschmolzene Masse auch nur mit wenig Wasser behandelt, so kann man keine Lösung bewirken, sondern das Zinnoxyd scheidet sich aus.

Das als Zinnstein in der Natur vorkommende Zinnoxyd wird auch in fein gepulvertem Zustande weder beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, noch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, und wird auch durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium nicht in Schwefelzinn verwandelt.

Um ein solches Zinnoxyd auflöslich zu machen, kann man es in einem Silbertiegel in fein gepulvertem Zustande mit einem Ueberschuſs von Kali- oder Natronhydrat schmelzen. Das entstandene zinnsaure Alkali löst sich ganz in Wasser auf, und kann, wenn die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht wird, durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzinn oder durch Schwefelsäure gefällt werden. Da aber die Anwendung des Silbertiegels mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist, so ist folgende Methode vorzuziehen:

Man mengt das fein geriebene Zinnoxyd oder den fein geschlämmten Zinnstein mit drei Theilen trockenen kohlensauren Natrons und drei Theilen Schwefel, und schmelzt das Gemenge bei gelinder Rothglühhitze in einem kleinen gut bedeckten Tiegel von Porcellan. Wenn der überschüssige Schwefel fortgedampft und der Inhalt vollkommen geschmolzen ist, läſst man den Tiegel bei aufgelegtem Deckel vollstän-

Digitized by Google

dig erkalten, und bringt ihn dann in ein Becherglas mit Wasser, wo sich der Inhalt vollständig auflösen wird, wenn das Zinnoxyd rein war. War es mit kleinen Mengen von Eisenoxyd oder anderen Oxyden verunreinigt, so bleiben diese als Schwefelmetalle (gewöhnlich von schwarzer Farbe) ungelöst, können abfiltrirt und mit Wasser, das etwas Schwefelammonium enthält, oder selbst oft mit reinem Wasser ausgewaschen werden. Aus der verdünnten filtrirten Auflösung wird das Schwefelzinn durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Es ist besser, in diesem Falle verdünnte Schwefelsäure als verdünnte Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, denn wenn letztere Säure nicht vollständig ausgewaschen wird, so kann beim Rösten des Schwefelzinns sich etwas Zinnoxyd verflüchtigen. Frisch gefällt sieht das Schwefelzinn oft braunröthlich aus, so dafs man vermuthen könnte, es enthielte Schwefelantimon; nachdem es sich aber vollständig gesenkt hat, ist es von gelber Farbe. Nach dem Auswaschen wird es auf die oben beschriebene Weise geröstet.

Diese Aufschliefsung des geglühten Zinnoxyds ist mit keinen Schwierigkeiten verknüpft. Wenn man die gehörige Menge von Schwefel zum Gemenge gesetzt hat, wird durch Schmelzen die Glasur des Porcellantiegels nicht angegriffen.

Die Aufschliefsung des geglühten Zinnoxyds durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bewirken zu wollen, ist zweckwidrig. Man erhält gröfstentheils fast gar nicht auflösbares Zinnoxyd, ähnlich dem geglühten Zinnoxyd.

Trennung des Zinns von anderen Metallen. — Die Trennung des Zinns von anderen Metallen, so wie die Trennung des Zinnoxyds von anderen Oxyden kann nach fünf verschiedenen Methoden bewerkstelligt werden.

Eine Legirung des Zinns mit anderen Metallen kann erstlich durch Salpetersäure zerlegt werden. Die auf irgend eine Weise zerkleinerte Legirung wird mit einer nicht zu schwachen Salpetersäure, am besten vom specifischen Gewicht 1,3 in einem geräumigen Kolben oxydirt. Je feiner zertheilt das Metall ist, desto heftiger ist die Einwirkung; es entwickeln sich dabei rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung erhitzt man den Inhalt des Kolbens so lange, bis keine Zersetzung der Säure mehr stattfindet. Versäumt man diese Vorsicht, so hat sich häufig etwas Zinn gar nicht oder nicht vollkommen oxydirt und kann dann als Oxydul aufgelöst werden. Die Auflösung und das Ungelöste haben in diesem Falle oft eine gelbliche Farbe. Nachdem alles Zinn oxydirt ist, spült man den Inhalt des Kolbens in eine Porcellanschale, und dampft in derselben das Ganze auf einem Wasserbade so weit ab, bis die Salpetersäure fast völlig verjagt ist; dann fügt man etwas Wasser

Digitized by Google

hinzu, bringt das Zinnoxyd auf ein Filtrum, und wäscht es auf demselben aus, und zwar so lange, bis das Waschwasser das Lackmuspapier fast nicht mehr röthet. Würde man die Oxydation des Zinns nicht in dem Kolben, sondern gleich in der Porcellanschale ausführen, so würde man durch Spritzen, das bei der heftigen Einwirkung nicht zu vermeiden ist, einen Verlust erleiden können.

Nach dem Auswaschen wird das Oxyd getrocknet, so viel als möglich vom Filtrum heruntergenommen und nach dem Verbrennen des Filtrums und Behandeln der Filterasche mit Salpetersäure (S. 272), stark geglüht und gewogen. Das Glühen kann zwar in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft geschehen; es ist aber immer besser, dazu einen Porcellantiegel anzuwenden.

Die vom Zinnoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Metalle, welche mit dem Zinn verbunden waren, wenn dieselben in Salpetersäure auflöslich sind.

Diese Methode ist die gewöhnliche, deren man sich bei der Analyse der Legirungen des Zinns bedient. Sie giebt in sehr vielen Fällen Resultate, die genau sind, kann aber in manchen Fällen auch ungenaue Resultate geben. So wird namentlich eine gewisse Menge von Phosphorsäure, ungefähr 5 bis 6 Procent, von dem Zinnoxyd zurückgehalten, und kann auch nicht durch Auswaschen mit Salpetersäure davon getrennt werden.

Man mufs deshalb nie versäumen, das erhaltene Zinnoxyd auf seine Reinheit zu untersuchen. Zu diesem Zwecke löst man es am besten durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel auf (S. 275).

Soll eine oxydirte Verbindung auf diese Weise zerlegt werden, so mufs sie vorher, wenn es angeht, durch Wasserstoffgas in einem kleinen Porcellantiegel reducirt werden. Unterläfst man die Reduction durch Wasserstoffgas, so kann nach der Behandlung mit Salpetersäure ein sehr unreines Zinnoxyd zurückbleiben.

Die zweite Methode ist die, dafs man die Legirung mit Salpetersäure zuerst in einem Kolben und dann in einer Porcellanschale auf dieselbe Weise wie nach der ersten Methode behandelt. Nachdem man aber den gröfsten Theil der freien Salpetersäure in der Porcellanschale abgedampft hat, befeuchtet man die Masse mit nicht zu schwacher Chlorwasserstoffsäure. Man läfst dieselbe eine viertel oder eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ganz gelinder Wärme damit in Berührung. Wendet man aber eine schwächere Chlorwasserstoffsäure an, so mufs das Zinnoxyd mit derselben gekocht werden. Durch darauf hinzugefügtes Wasser löst sich alles auf; ist dies nicht der Fall, so war das Zinnoxyd nicht gleichförmig und vollkommen mit der Chlorwasserstoffsäure befeuchtet. Aus der Lösung

Digitized by Google

fällt man das Zinnoxyd durch verdünnte Schwefelsäure. Je mehr die Lösung Chlorwasserstoffsäure enthält, um so mehr mufs man sie mit Wasser verdünnen, ehe man sie mit Schwefelsäure versetzt, und um so länger mufs man das Ganze stehen lassen, ehe man den Niederschlag auf das Filtrum bringt. In der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit dem Zinnoxyd verbunden gewesenen Metalle als schwefelsaure Oxyde enthalten.

Die dritte Methode der Trennung des Zinns von anderen Metallen besteht darin, dafs man die Legirung entweder in Königswasser auflöst, oder sie erst mit Salpetersäure behandelt, darauf die oxydirte Masse mit Chlorwasserstoffsäure, wie es so eben erwähnt ist, befeuchtet, und endlich durch hinzugefügtes Wasser das Ganze löst. Durch die Lösung leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, und fällt das Zinn als Schwefelzinn, das man durch vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd verwandelt. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Metalle, welche in der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt sind. — Ist das Zinnoxyd in einer oxydirten Verbindung von andern Oxyden zu trennen, so sucht man diese Verbindung zu lösen, sei es durch Chlorwasserstoffsäure, Königswasser, oder in anderen Säuren. Da dies indessen in den meisten Fällen nicht möglich ist, so werden diese Verbindungen am besten nach der vierten Methode untersucht.

Nach der vierten Methode zersetzt man die Verbindungen des Zinns durch Schmelzen mit 6 Theilen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefel. Das Schmelzen geschieht, wie dies schon oben (S. 275) erwähnt ist, in einem kleinen Porcellantiegel. Durch den Ueberschufs des Schwefels wird durch dieses Schmelzen der Porcellantiegel nicht angegriffen.

Nach dem vollständigen Erkalten legt man den Tiegel in ein Glas mit Wasser und läfst die geschmolzene Masse aufweichen. Die meisten anderen Schwefelmetalle bleiben in der Lösung des Schwefelnatriums ungelöst, während das Schwefelzinn sich darin auflöst. Man filtrirt die gelb gefärbte Flüssigkeit (durch eine kleine Spur von suspendirtem Schwefeleisen ist sie grün) von den ungelösten Schwefelmetallen, die in den meisten Fällen von schwarzer Farbe sind, ab und verfährt so, wie es bei dem Aufschliefsen des Zinnsteins (S. 275) angegeben ist.

Die ungelösten Schwefelmetalle werden ihrer Menge nach nach Methoden bestimmt, welche im Vorhergehenden angegeben sind.

Nach dieser Methode können mit vielem Vortheil namentlich die oxydirten Verbindungen, welche Zinn enthalten, untersucht werden. Sie sind gewöhnlich nicht in Säuren löslich, und schwer durch sie zersetzbar. Aber auch die Legirungen des Zinns können besonders

Digitized by Google

in zerkleinertem Zustande vollständig durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel in Schwefelmetalle verwandelt werden, und das Schwefelzinn löst sich dann im Schwefelnatrium auf. Läfst sich eine Legirung nicht zerkleinern, so kann man sie erst durch Salpetersäure oxydiren, zur Trockne eindampfen, den gröfsten Theil der Salpetersäure durch etwas stärkeres Erhitzen verjagen und dann den Rückstand mit dem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel schmelzen.

Eine Abänderung dieser Methode ist die, dafs man sich statt des Schwefelnatriums des Schwefelammoniums bedient, um die Oxyde des Zinns aufzulösen. Sind diese namentlich in nicht zu verdünnten Lösungen mit anderen Oxyden enthalten, so wird nach dem Uebersättigen mit Ammoniak Schwefelammonium hinzugefügt. Wenn das Zinn als Oxydul vorhanden ist, so ist es vortheilhaft, ein Schwefelammonium von gelber Farbe anzuwenden oder selbst etwas fein gepulverten Schwefel hinzuzufügen. Nach dem Zusatze von Schwefelammonium und von Schwefel erwärmt man das Ganze gelinde, am besten in einem Kolben, der mit einem Korke verschlossen werden kann, um die Lösung des Schwefelzinns im Ueberschusse des Schwefelammoniums zu befördern. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs bei Anwendung von Schwefelammonium sehr oft eine nicht unbedeutende Menge Zinn mit den ungelösten Schwefelmetallen zurückbleibt, weshalb das Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel vorzuziehen ist.

Durch Schwefelnatrium und durch Schwefelammonium trennt man die Oxyde des Zinns von fast allen Oxyden, von deren quantitativer Bestimmung im Vorhergehenden die Rede gewesen ist.

Die fünfte Methode endlich, um Zinn in Legirungen von anderen Metallen zu trennen, beruht darauf, dafs man die Metalle durch Ueberleiten von getrocknetem Chlorgas sämmtlich in Chlormetalle verwandelt, und das flüchtige Zinnchlorid von den nicht flüchtigen Chloriden durch Destillation trennt.

Man wendet dazu den später bei der Analyse der Schwefelmetalle durch Chlorgas beschriebenen Apparat an und erhitzt die zerkleinerte Legirung nicht früher, als bis der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt ist.

Bei gelindem Erhitzen destillirt leicht flüchtiges, flüssiges Zinnchlorid über, das im Wasser der Vorlage aufgelöst wird. Sind in der Legirung kleine Mengen von Wismuth und Antimon enthalten, so werden auch die Chloride dieser Metalle mit dem Zinnchlorid überdestillirt. In der Glaskugel bleiben die Chlorverbindungen der Metalle zurück, die minder flüchtig als das Zinnchlorid sind.

Es mufs hier noch im Allgemeinen bemerkt werden, dafs wenn das Zinnoxyd verbunden mit Metalloxyden vorkommt, welche bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoffgas reducirbar sind, und diese

Digitized by Google

Verbindungen schwer oder gar nicht in Chlorwasserstoffsäure löslich und auch nicht vollkommen durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar sind, man eine solche Verbindung durch Wasserstoffgas reduciren kann, wodurch sie in eine Legirung verwandelt wird, welche durch Salpetersäure oxydirt, oder in Königswasser aufgelöst werden kann.

Trennung des Zinns vom Gold (und vom Platin). — Dieselbe würde sehr gut durch Chlorgas, nach der so eben beschriebenen fünften Methode zu bewerkstelligen sein. Bei einem Ueberschufs von Zinn kann die Trennung auch auf die Weise geschehen, dafs man die zertheilte Legirung mit nur etwas verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Beim Erhitzen löst sich das Zinn in der Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür auf; man erhitzt so lange, bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen; es wird dadurch Zinnoxyd gebildet, das sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold feinzertheilt ungelöst zurückbleibt. Mischt man das Ganze mit vielem Wasser, so schlägt sich das Zinnoxyd vollständig nieder, aber gemengt mit sehr fein zertheiltem Golde, damit eine purpurrothe Fällung bildend. Erwärmt man diesen Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Zinnoxyd bei Zusatz von Wasser auf, und das Gold bleibt rein zurück.

Eine Legirung, welche aber sehr viel Gold enthält, wird von concentrirter Schwefelsäure, auch bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, nicht angegriffen. Man mufs sie in Königswasser lösen. Aus der Lösung kann nach Verdünnung mit vielem Wasser das Zinnoxyd durch Schwefelsäure gefällt werden; aus der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das aufgelöste Gold am besten durch schwefelsaures Eisenoxydul.

Diese Art der Trennung giebt gute Resultate. Auf eine ähnliche Weise würde das Zinn auch vom Platin getrennt werden können.

Trennung des Zinns vom Quecksilber. — Aus der Legirung beider Metalle kann das Quecksilber durch erhöhte Temperatur verflüchtigt werden. Es ist in diesem Falle am besten, das Amalgam in eine Kugelröhre zu legen, und durch dieselbe bei schwacher Rothglühhitze einen langsamen Strom von Wasserstoffgas zu leiten. Das sich verflüchtigende Quecksilber sammelt man unter Wasser (S. 188).

Man kann auch das Amalgam in einem Kolben in Königswasser lösen, die Lösung mit Ammoniak übersättigen, und dann Schwefelammonium hinzufügen. Den Kolben erwärmt man sehr mäfsig, damit das Schwefelzinn sich vollständig löse, verschliefst ihn dann mit einem Korke, läfst ihn einige Zeit hindurch stehen, und filtrirt das ungelöste Schwefelquecksilber, das man mit Wasser auswäscht, zu welchem etwas Schwefelammonium hinzugefügt ist. Man mufs das Schwefelquecksilber

Digitized by Google

auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen, um aus dem Gewichte desselben das des Quecksilbers zu bestimmen. Sollte man befürchten, dafs es etwas Schwefel gemengt enthalte, so kann man es entweder auf dem Filtrum einige Mal mit Schwefelkohlenstoff übergiefsen, und untersuchen, ob derselbe beim freiwilligen Verdampfen etwas Schwefel hinterläfst, oder man kann auch aus dem Schwefelquecksilber das Quecksilber durch Destillation abtreiben.

Aus der Lösung des Zinns in Schwefelammonium wird dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

Diese Methode der Trennung, bei welcher man beide Metalle bestimmt, ist der vorzuziehen, aus der Auflösung des Amalgams in Königswasser das Quecksilber durch Zinnchlorür als metallisches Quecksilber zu fällen. Es ist aber schon oben S. 184 erörtert, mit welchen Schwierigkeiten es verknüpft ist, das Quecksilber als Metall durch Zinnchlorür aus einer Lösung zu fällen, welche Salpetersäure enthält.

Trennung des Zinns vom Silber. — Wenn beide Metalle in einer Lösung enthalten sind, so kann man das Silber nicht durch Chlorwasserstoffsäure trennen, weil mit dem Chlorsilber immer Zinnoxyd fallen würde.

In Lösungen können die beiden Metalle durch Ammoniak und Schwefelammonium geschieden werden. Ist die Verbindung indessen fest, so ist es wohl am besten, dieselbe mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen. Nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, kann man das ungelöste Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum trocknen, und seiner Menge nach bestimmen. Der Sicherheit wegen kann man es in einem kleinen Porcellantiegel durch Wasserstoffgas in metallisches Silber verwandeln (S. 196). Eine Legirung beider Metalle würde wohl am besten durch Salpetersäure auf die (S. 276) angegebene Weise zerlegt werden. Nachdem die freie Salpetersäure fast gänzlich verraucht ist, fügt man Wasser hinzu, und filtrirt die Lösung des salpetersauren Silberoxyds vom Zinnoxyd ab. Das Silber fällt man mit Chlorwasserstoffsäure.

Trennung des Zinns vom Kupfer. — Allgemein geschieht diese Trennung durch Salpetersäure auf die oben beschriebene Weise. Man dampft die durch Salpetersäure oxydirte Masse in der Porcellanschale im Wasserbade ab, und erhitzt so stark, dafs sie durch ausgeschiedenes Kupferoxyd anfängt etwas schwarz zu werden. Man befeuchtet sie dann mit Salpetersäure, und wenn die schwarze Farbe dadurch verschwunden ist, trennt man durch Wasser das salpetersaure Kupferoxyd vom Zinnoxyd.

Man erhält auf diese Weise genau die berechnete Menge des

Digitized by Google

Zinnoxyds. Dasselbe enthält aber immer eine geringe Menge von Kupferoxyd, welche schon durch das Löthrohr nachgewiesen werden kann.

Wenn man aber nach der S. 277 beschriebenen Methode die Legirung vermittelst Salpetersäure oxydirt, abdampft, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, das Ganze darauf in Wasser löst, und das Zinnoxyd durch Schwefelsäure fällt, so wird nach dem Auswaschen das Zinnoxyd vollkommen rein von Kupferoxyd erhalten, das seiner ganzen Menge nach in der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist.

Zinnoxyd und Kupferoxyd lassen sich nicht aus ihrer Lösung durch Rhodankalium trennen. Bei Gegenwart von Zinnoxyd fällt aus einer verdünnten Lösung das Kupfer, auch nach längerer Zeit, nicht als Kupferrhodanür; es wird vielmehr oft das Zinnoxyd dadurch gefällt.

Legirungen von Zinn und Kupfer, auch wenn man sie im möglichst zertheilten Zustand anwendet, so wie Verbindungen der Oxyde beider Metalle können nicht mit Genauigkeit durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron zerlegt werden. Mit dem Schwefelzinn löst sich aus der geschmolzenen Masse eine, wiewohl sehr geringe, Menge von Schwefelkupfer in der wässrigen Lösung des Schwefelnatriums auf.

Dagegen können Legirungen von Zinn und Kupfer durch Chlorgas zerlegt werden. Nach der Verflüchtigung des Zinns als Chlorid bleibt in der Glaskugel eine Mengung von Kupferchlorür und von Kupferchlorid zurück. Sollte dieselbe auch Spuren von Zinnoxyd enthalten, so findet man diese, wenn man den Inhalt der Glaskugel in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Kupferoxyd kochend durch Kalihydrat gefällt hat, in der vom Kupferoxyd getrennten Flüssigkeit; man übersättigt diese durch sehr verdünnte Schwefelsäure; es fällt dadurch schon das Zinnoxyd; besser aber ist es durch Schwefelwasserstoffwasser diese Spur von Zinnoxyd in Schwefelzinn zu verwandeln.

Trennung des Zinns vom Uran. — Die Trennung wird sich am besten in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schmelzen der festen Substanz mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel ausführen lassen. Man könnte auch die Verbindung in Wasserstoffgas glühen und das metallische Zinn durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure vom Uranoxydul trennen.

Trennung des Zinns vom Wismuth. — Wird eine Legirung beider Metalle mit Salpetersäure auf die oben S. 276 erörterte Weise behandelt, so bleibt eine bedeutende Menge von Wismuthoxyd im Zinnoxyd, damit eine röthlich gelbe Verbindung bildend, die nicht in Salpetersäure, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Am zweckmäfsigsten ist es wohl, die Trennung durch Schmelzen

der Substanz mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel zu bewerkstelligen. Sind die Metalle in Lösung, so wird sich die Trennung durch Schwefelammonium ausführen lassen.

Trennung des Zinns vom Blei. — Die Trennung beider Metalle kann durch Salpetersäure auf die S. 276 angegebene Weise bewirkt werden; es ist indessen nicht gut möglich, das Zinnoxyd frei von Spuren von Bleioxyd zu erhalten. Die Scheidung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel oder durch Schwefelammonium ist daher vorzuziehen.

In oxydirten Verbindungen, wenn sie durch Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure löslich sind, kann die Trennung durch Ammoniak und Schwefelammonium bewerkstelligt werden.

Die Legirung beider Metalle wird ebenfalls am besten in zerkleinertem Zustande durch Schmelzen mit einer Mengung von Schwefel und kohlensaurem Natron zerlegt. Auf dieselbe Weise werden auch am besten die Legirungen aus Zinn, Blei und Wismuth behandelt, welche als leichtflüssige Metallgemische häufig angewandt werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, das ungelöste Schwefelwismuth und Schwefelblei werden entweder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um sie in Chlormetalle zu verwandeln, welche man durch Alkohol trennen kann (S. 165). Es ist indessen besser, die Oxyde durch Schwefelsäure und Alkohol von einander zu scheiden, wie dies auch oben erwähnt ist. Oder man behandelt die Schwefelmetalle mit starker Salpetersäure, fügt etwas Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure hinzu, darauf Alkohol, und bestimmt das Blei als schwefelsaures Bleioxyd und das Wismuth als basisches Chlorwismuth.

Dieser Gang der Untersuchung ist vortheilhafter, als der, die Legirung durch Salpetersäure zu oxydiren, und das Zinnoxyd durch Ammoniak und Schwefelammonium vom Wismuth und Bleioxyd zu trennen.

Trennung des Zinns vom Zink. — Die Trennung geschieht durch Salpetersäure auf die S. 276 erörterte Weise. Wie starke Basen überhaupt kann auch das Zinkoxyd auf diese Weise vom Zinnoxyd sehr annähernd genau geschieden werden.

Eben so gut, und vielleicht noch besser geschieht die Trennung nach der Oxydation der Legirung vermittelst Salpetersäure und Befeuchtung mit starker Chlorwasserstoffsäure, durch Fällung des Zinnoxyds aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure.

Die Legirungen, welche aus Zinn und Kupfer mit geringeren Mengen von Blei und Zink bestehen, können am zweckmäfsigsten durch Oxydation mit Salpetersäure zerlegt werden. In der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst das Bleioxyd vermittelst verdünnter Schwefelsäure mit einem Zusatze von Alkohol (S. 155); darauf nach Verjagung des Alkohols das Kupferoxyd aus der getrennten

Digitized by Google

Flüssigkeit, welche nicht zu wenig freie Säure enthalten mufs, durch Schwefelwasserstoffgas und endlich nach Neutralisation mit Ammoniak das Zinnoxyd durch Schwefelammonium. Das erhaltene Zinnoxyd mufs durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel auf seine Reinheit untersucht werden.

Die Trennung des Zinns vom Zink kann in Lösungen auch vermittelst des Schwefelwasserstoffgases bewirkt werden, nur mufs die Lösung nicht zu wenig freie Säure enthalten, damit nicht mit dem Schwefelzinn noch etwas Schwefelzink gefällt wird.

Trennung des Zinns vom Eisen. — Die Scheidung beider kann nicht durch Salpetersäure bewerkstelligt werden auf die oben S. 276 beschriebene Weise. Werden beide Metalle gemeinschaftlich oxydirt, so löst sich merkwürdiger Weise das Zinnoxyd gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyd vollständig in Wasser auf. Wird in dieser Lösung nach Zusetzen von vielem Wasser das Zinnoxyd durch Schwefelsäure gefällt, so fällt dasselbe nicht von rein weifser, sondern von gelblicher Farbe nieder, und enthält viel Eisenoxyd. Ebenso wird das Zinnoxyd mit viel Eisenoxyd verbunden niederschlagen, wenn die beiden Metalle als Chloride in einer sehr verdünnten Lösung enthalten sind, und diese mit Schwefelsäure versetzt wird.

Die Trennung beider Oxyde gelingt nur gut, wenn die Lösung derselben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Es fällt dann nur Schwefelzinn, gemengt mit Schwefel nieder, während das Eisen als Oxydul aufgelöst bleibt.

Wird eine Verbindung von Zinn und Eisen mit einem Gemenge von gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und von Schwefel geschmolzen, so werden beide Metalle leicht in Schwefelverbindungen verwandelt. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt zwar das Schwefeleisen ungelöst, während das Schwefelzinn sich in der Lösung des Schwefelnatriums auflöst; ein Theil vom Schwefeleisen indessen löst sich förmlich gemeinschaftlich mit dem Schwefelzinn im Schwefelnatrium auf, und theilt der Lösung desselben eine grüne Farbe mit. Aus dieser Lösung setzt sich weder durch Erwärmen noch durch langes Stehen das Schwefeleisen ab.

Besser als durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel gelingt die Trennung des Zinns vom Eisen auf die Weise, dafs man aus der Lösung beider Metalle das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder dafs man die Substanz durch Salpetersäure oxydirt, die freie Salpetersäure gröfstentheils aber lange nicht vollkommen durch Abdampfen verjagt, und dann das Zinn nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Erwärmen mit Schwefelammonium auflöst. Das ungelöst bleibende Schwefeleisen wird abfiltrirt, und mit Wasser ausgewaschen, zu welchem man Schwefelammonium hinzugefügt hat.

Digitized by Google

Trennung des Zinns vom Mangan. — Sollten beide als Legirung der Analyse unterworfen werden, was gewiſs selten vorkommt, so kann die Trennung nicht durch Salpetersäure bewerkstelligt werden. Das Zinnoxyd bleibt dabei von brauner Farbe, und mit Manganoxyd verbunden, zurück.

Die Trennung der Oxyde beider Metalle gelingt aber sehr gut, wenn man aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure das Zinnoxyd fällt. Dasselbe scheidet sich vollkommen manganfrei aus, und in der filtrirten Flüssigkeit ist die ganze Menge des Mangans enthalten. Statt durch Schwefelsäure kann das Zinn auch durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Weniger gut ist die Trennung vermittelst Ammoniak und Schwefelammonium, schon deshalb, weil das Schwefelmangan sich erst sehr spät vollständig absetzt, und sich nicht gut filtriren und auswaschen läſst.

Trennung des Zinnoxyds von der Thonerde. — Sie geschieht unstreitig am zweckmäſsigsten, indem man durch die Lösung in Chlorwasserstoffsäure oder in Königswasser Schwefelwasserstoffgas leitet, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn abzuscheiden.

Auf dieselbe Weise kann das Zinnoxyd auch von den anderen Erden getrennt werden.

Trennung des Zinnoxyds von der Magnesia. — Die Trennung geschieht in Lösungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas, wie die Trennung der anderen Erden vom Zinnoxyd oder auch durch verdünnte Schwefelsäure. In der zinnsauren Magnesia kann indessen auch auf eine andere Weise der Gehalt an Magnesia bestimmt werden. Man mengt die Verbindung mit ungefähr der fünffachen Menge von reinem, gepulvertem Chlorammonium und glüht das Gemenge in einem Porcellantiegel, bis alles Chlorammonium vollständig verflüchtigt ist. Schon durch einmaliges Glühen mit Chlorammonium ist das Zinnoxyd mit dem Chlorammonium fast gänzlich verflüchtigt worden. Der Rückstand besteht aus einer Mengung von Magnesia und von Chlormagnesium, und enthält noch eine Spur von Zinnoxyd, welche aber durch eine nochmalige Behandlung mit Chlorammonium vollständig verflüchtigt werden kann. Man bestimmt in dem Rückstand die Menge der Magnesia, indem man ihn in einer Säure auflöst und die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt.

Trennung des Zinnoxyds von der Kalkerde. — Sie kann in Lösungen am besten durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt werden.

Wird zinnsaure Kalkerde, oder eine Mengung von Zinnoxyd und Kalkerde mit der fünffachen Menge von Chlorammonium in einem Porcellantiegel geglüht, so wird schon durch ein einmaliges Glühen fast alles Zinnoxyd verflüchtigt, und es bleiben im Chlorcalcium nur Spuren davon zurück, die gewiſs bei einer zweiten Behandlung mit

Digitized by Google

Chlorammonium sich ganz vollständig verflüchtigen würden. Es wird aber bei dieser Operation die Glasur des Porcellantiegels sehr stark angegriffen.

Trennung des Zinnoxyds von der Strontianerde und der Baryterde. — Sie geschieht unstreitig in Lösungen am besten durch Schwefelwasserstoffgas. In festen Verbindungen würde man durch Glühen mit Chlorammonium die alkalischen Erden als Chlorverbindungen erhalten und mit Genauigkeit bestimmen können.

Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien. — In den Lösungen der zinnsauren Alkalien kann man das Zinnoxyd durch Schwefelsäure fällen, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als schwefelsaures Salz bestimmen.

Eben so kann aus der durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzinn gefällt werden; in der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man das Alkali durch Abdampfen als alkalisches Chlormetall.

Man kann ferner aus der Lösung des zinnsauren Alkalis durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul das Zinnoxyd als zinnsaures Quecksilberoxydul fällen, das mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen werden mufs. Nach dem Trocknen wird es durch starkes Glühen in Zinnoxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt. Aus der vom zinnsauren Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit kann zuerst das Quecksilber gröfstentheils durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder vollständig durch Schwefelwasserstoffgas entfernt werden. Man dampft die abfiltrirte Flüssigkeit ab, und fügt, wenn man das Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, Schwefelsäure hinzu. Durch Glühen der abgedampften Masse erhält man das Alkali als schwefelsaures Salz.

Eine sehr zweckmäfsige Methode die Menge des Alkalis in den zinnsauren Alkalien zu bestimmen, ist, sie mit Chlorammonium zu glühen; es kann dabei freilich das Zinnoxyd nur aus dem Verluste gefunden werden. Man mengt die ungeglühte oder auch die nicht stark geglühte und darauf fein zerriebene und gewogene Verbindung mit ungefähr dem Fünffachen des Gewichts an reinem gepulvertem Chlorammonium in einem kleinen Tiegel von Porcellan. Auf den Tiegel kann man einen kleinen concaven Deckel von Platin setzen, und auf die concave Oberfläche etwas Chlorammonium legen. Man glüht den Tiegel, mengt nach dem Erkalten den Rückstand mit einer neuen Menge von Chlorammonium, glüht wieder und wiederholt diese Operation so lange, bis der Tiegel nach dem Erkalten nicht mehr an Gewicht abnimmt. Wenn man die Verbindung ungefähr dreimal mit Chlorammonium behandelt hat, entsteht gewöhnlich durch fernere Behandlung damit kein neuer Gewichtsverlust und alles Zinnoxyd ist als Zinnchlorid vollständig

Digitized by Google

entwichen; die Verflüchtigung des Zinns erfolgt bei den zinnsauren Alkalien etwas schwieriger als bei den Verbindungen des Zinnoxyds mit den alkalischen Erden. Das Alkali ist als Chlormetall zurückgeblieben und kann seiner Menge nach sehr genau bestimmt werden. Gewöhnlich ist es in dem Porcellantiegel nicht einmal in geschmolzenem Zustande zurückgeblieben, und es ist anzurathen, es nach der Verflüchtigung des Chlorammoniums nicht bis zum Schmelzen zu erhitzen, um eine Verflüchtigung von geringen Mengen des alkalischen Chlormetalls zu vermeiden. Bisweilen, wenn ein Zutritt der Luft stattfindet, ist der Deckel mit einem dünnen Anfluge von Zinnoxyd bedeckt. Man vermeidet dies, wenn man auf denselben etwas Chlorammonium legt, und ist es geschehen, so kann man diesen Anflug durch Glühen mit Chlorammonium leicht entfernen. Wenn die zinnsaure Verbindung Wasser enthält, so besteht der Verlust in Zinnoxyd und in Wasser.

Es gelingt nicht, die zinnsauren Alkalien auf die Weise zu zerlegen, dafs man sie bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoffgas behandelt. Das Zinnoxyd wird nur gröfstentheils dadurch zu Metall reducirt, während sich das Alkali in Hydrat verwandelt. Es bildet sich hierbei aber (wenn zinnsaures Kali angewandt wird), etwas Zinnkalium (?) das sich in Wasser mit blutrother Farbe auflöst. Dasselbe oxydirt sich in der Lösung an der Luft, und läfst Zinnoxyd fallen.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxydul und Zinnoxyd, wenn beide zusammen vorkommen. — Es ist sehr schwer, die Mengen von Oxydul und von Oxyd des Zinns in einer Verbindung oder in einer Lösung anders, als auf maafsanalytischem Wege zu bestimmen. Die beste der hierzu vorgeschlagenen Methoden scheint noch die von Berzelius zu sein. Man stellt eine gewogene reine Zinnscheibe in die schwach saure Lösung der beiden Oxyde und läfst das Ganze bei vollständigem Ausschlufs der Luft einige Tage lang an einem mäfsig warmen Orte stehen. Der Gewichtsverlust des Zinns ist gleich der als Oxyd in der Lösung vorhanden gewesenen Menge Zinns. Bestimmt man dann den ganzen Zinngehalt der Lösung, so erfährt man aus der Differenz die Menge des Zinnoxyduls. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs metallisches Kupfer bessere Resultate als Zinn geben wird, weil es weniger von Chlorwasserstoffsäure angegriffen wird, allein es sind noch keine Versuche darüber angestellt.

Die maafsanalytische Methode, welche genaue und zuverlässige Resultate giebt, besteht darin, dafs man die Lösung, welche die beiden Oxyde enthält, mit Weinsteinsäure versetzt, mit kohlensaurem Natron alkalisch macht, und sodann nach Zusatz von etwas Stärkekleister so lange von einer Auflösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt an freiem Jod man kennt, zufliefsen läfst, bis die Lösung blau wird. Aus der Anzahl der verbrauchten C. C. Jodlösung läfst sich dann die Menge

Digitized by Google

des durch das Jod zu Oxyd oxydirten Zinnoxyduls berechnen. Kennt man die ganze Menge des vorhandenen Zinns, so ergiebt sich die des Oxyds aus der Differenz. Man hat hierbei darauf zu sehen, dafs die Zinnlösung klar, nicht zu stark alkalisch und stark verdünnt ist. Eine klare Auflösung erreicht man durch hinreichenden Zusatz von Weinsteinsäure, und etwas zu viel hinzugefügtes kohlensaures Natron kann man durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen; die Lösung mufs aber noch alkalisch bleiben. Das Verdünnen mit Wasser geschieht zuletzt.

XXXVIII. Antimon.

Bestimmung und Abscheidung des Antimons. — Es gelingt nicht gut, das Antimon, wenn es als Antimonsäure in einer Lösung, z. B. in Königswasser enthalten ist, vollkommen als antimonsaures Natron zu fällen. Will man sich indessen zur Abscheidung des Antimons dieser Methode bedienen, so verfährt man am besten auf folgende Weise: Man sättigt die concentrirte saure Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, wodurch schon der gröfste Theil der Antimonsäure als Natronsalz gefällt wird, verdünnt dann mit Wasser, und setzt ein Drittel vom Volumen der Flüssigkeit an Alkohol von der Dichtigkeit 0,82 hinzu. Unter öfterem Umrühren läfst man das Ganze 24 Stunden stehen, bringt dann das antimonsaure Natron auf ein gewogenes Filtrum, und wäscht es auf demselben mit Wasser aus, zu welchem ein Drittel Volumen Alkohol von der oben angeführten Dichtigkeit hinzugefügt ist. Wenn man das Waschwasser mit der vom antimonsauren Natron abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt, so entsteht oft noch eine geringe Trübung, weil in der Lösung von leichter auflöslichen Natronsalzen das antimonsaure Natron nicht so unlöslich ist, als in reinem verdünnten Alkohol. Der Niederschlag bei 100° getrocknet besteht aus neutralem antimonsaurem Natron mit 7 Atomen Wasser. Das Hinzufügen von Wasser vor dem Zusetzen von Alkohol ist nothwendig, weil sonst auch andere Natronsalze mitgefällt werden könnten, und das Sättigen mit kohlensaurem Natron mufs vor dem Verdünnen mit Wasser geschehen, weil sich sonst Antimonsäure ausscheiden könnte, die durch nachherigen Zusatz von kohlensaurem Natron nicht in antimonsaures Natron übergeführt wird.

In der filtrirten Flüssigkeit sind aber oft noch geringe Mengen von antimonsaurem Natron enthalten, wenn nicht die gehörige Menge von Alkohol hinzugefügt worden ist, und das Ganze lange genug gestanden hat. Jedenfalls mufs man sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Antimonsäure überzeugen, indem man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, und dann Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt. Häufig erhält man dadurch sehr kleine Mengen von Schwefelantimon.

Digitized by Google

Enthält eine Lösung neben Antimon keine feuerbeständigen Bestandtheile, so bleibt beim Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes nur dann alles Antimon als antimonsaures Antimonoxyd zurück, wenn die Lösung keine Chlorwasserstoffsäure enthält.

Während des Abdampfens der Flüssigkeit verflüchtigt sich zwar bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure kein Antimon als Chlorid, aber zuletzt, wenn der Rückstand anfängt trocken zu werden, entweicht etwas dreifach Chlorantimon. Man vermeidet diesen Verlust an Antimon auch nicht, wenn man gegen das Ende des Abdampfens von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Salpetersäure hinzufügt.

Am besten fällt man das Antimon aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als Antimonoxyd oder als Antimonsäure enthalten sein, dadurch, dafs man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von orangerother Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung ist, so bekommt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag; wenn Antimonsäure vorhanden ist, so geht die Farbe des Niederschlags etwas ins Gelbe über; doch hängt auch oft von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab, so dafs unter gewissen Umständen ein Niederschlag von Schwefelantimon, der aus einer Auflösung von Antimonsäure gefällt worden ist, ganz roth aussehen kann, was besonders dann der Fall ist, wenn die Auflösung der Antimonsäure nur durch organische Säuren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, bewirkt worden war, und die letztere ganz darin fehlt.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons sowohl wenn sie Antimonoxyd, als auch, wenn sie Antimonsäure enthalten, bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es nothwendig, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsteinsäure in gehöriger aber nicht zu grofser Menge hinzuzufügen. Wenn dies geschehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, als man will, ohne dafs sie dadurch milchicht wird. Es mufs dies immer beobachtet werden, denn es ist nicht nur besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da leicht bei nicht gehöriger Vorsicht etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann, sondern es ist zufolge vieler Versuche gar nicht möglich, das gefällte Schwefelantimon von allem anhängenden Chlor zu befreien, auch wenn das Auswaschen sehr lange Zeit fortgesetzt wird. Bei einem Zusatze von Weinsteinsäure ist es aber möglich, das Schwefelantimon durch hinlängliches Auswaschen chlorfrei zu erhalten.

Es ist zu empfehlen, das Antimon als Schwefelmetall nicht aus

Digitized by Google

zu concentrirten sauren, sondern aus verdünnten Auflösungen zu fällen, besonders wenn diese viel Königswasser enthalten. Denn in concentrirten Auflösungen, auch wenn nur Chlorwasserstoffsäure zugegen ist, wird nicht alles Antimon gefällt, und bei Gegenwart von etwas concentrirtem Königswasser wird oft erst das Schwefelwasserstoffgas durch dasselbe zersetzt, und eine grofse Menge Schwefel abgeschieden, ehe Schwefelantimon gefällt werden kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, dafs diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läfst man die Flüssigkeit an der Luft oder bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas fast verschwunden ist. Diese Vorsicht ist nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung Antimonsäure, weniger, wenn darin Antimonoxyd enthalten war. Das Schwefelantimon filtrirt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, wäscht es mit reinem Wasser gut, besonders von aller Chlorwasserstoffsäure aus, und trocknet es bei 100° so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert.

Nur in sehr wenigen Fällen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur dann stattfinden, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs in der Auflösung das Antimon nur als Antimonoxyd vorhanden war. Dies ist der Fall, wenn Antimonoxyd oder Schwefelverbindungen des Antimons in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind. Aber auch dann ist die Bestimmung des Antimons etwas unsicher, da dieses Schwefelantimon mit Hartnäckigkeit etwas Wasser zurückhält, das es nicht bei 100° sondern erst bei 200° verliert: dabei verwandelt es sich in die schwarze Modification des Schwefelantimons. Diese Menge von Wasser beträgt indessen noch nicht ein Proc., gewöhnlich ein halbes bis zwei Drittel Procent.

Es kann indessen in diesem Schwefelantimon auch bisweilen eine kleine Menge überschüssigen Schwefels vorhanden sein, der sich aus der Auflösung durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft abgeschieden hat, so dafs auch in diesem Falle die Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon etwas unsicher wird.

Will man daher aus dem Gewichte eines bei 100° getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Auflösung des Antimonoxyds oder des Chlorantimons niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons berechnen, so mufs man nie versäumen, nach dem Wägen eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst

Digitized by Google

es sich darin beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dafs das Schwefelantimon dem Antimonoxyd entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so mufs man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen.

Wenn man das Antimon in Königswasser gelöst hat, so ist es gewöhnlich als Antimonsäure in der Lösung enthalten, und nur selten, bei Anwendnng einer zu geringen Menge von Salpetersäure, kann auch neben Antimonsäure etwas Antimonoxyd vorhanden sein. Fällt man aus einer solchen Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas, so ist das der Antimonsäure entsprechende Schwefelantimon nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei (obgleich es wohl nur eine mechanische Mengung von 2 Atomen Schwefel und dem Schwefelantimon SbS^3 ist). Es ist aber nothwendig, auch in einem solchen Schwefelantimon die Menge entweder des Antimons oder des Schwefels zu bestimmen, da man nicht Gewifsheit hinsichtlich der richtigen Zusammensetzung desselben haben kann.

Die zweckmäfsigste Methode, den Antimongehalt von Schwefelantimon, mag dieses aus einer Lösung von Antimonoxyd oder von Antimonsäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt sein, zu bestimmen, ist die, es in antimonsaures Antimonoxyd SbO^4 zu verwandeln, das immer eine bestimmte Zusammensetzung hat und durch Glühen an der Luft weder verflüchtigt noch zersetzt wird. Man trocknet das Schwefelantimon mit dem vorher bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filtrum so lange bei 100° C., bis es nicht mehr an Gewicht verliert, schüttet so viel, als sich ohne Reiben vom Filtrum trennen läfst, in einen gewogenen geräumigen Porcellantiegel, und wägt das Filtrum mit dem noch anhängenden Schwefelantimon zur Bestimmung des Gewichts desselben nach abermaligem Trocknen bei 100° C. Das Schwefelantimon in dem Porcellantiegel benetzt man zuerst mit einigen Tropfen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 bis 1,4, übergiefst es dann vorsichtig mit der acht- bis zehnfachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,52, indem man den Tiegel mit einem Uhrglase möglichst bedeckt hält, und erwärmt es dann allmälig im Wasserbade. Das anfängliche Benetzen mit der verdünnten Salpetersäure ist nothwendig, weil die concentrirte Säure zu heftig auf das trockne Schwefelantimon einwirkt und dasselbe beim Zutröpfeln sogar bis zur Entzündung bringen kann. Wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelantimon aufgehört hat und dasselbe weifs geworden ist, entfernt man das Uhrglas, dampft bis zur Trockne ab und erhitzt die zurückbleibende weifse Masse, welche aus Antimonsäure und Schwefelsäure besteht, nach und nach. Es verflüchtigt sich

Digitized by Google

dabei ein dicker weifser Rauch von Schwefelsäure, und nach starkem Glühen bleibt antimonsaures Antimonoxyd zurück. Bei zweimaligem Glühen und Wägen mufs dasselbe Gewicht erhalten werden.

Diese Methode, welche von Bunsen herrührt, giebt sehr genaue Resultate, und läfst sich in kurzer Zeit ausführen.

Wenn man nicht ein gehöriges Uebermafs von Salpetersäure anwendet, und das Schwefelantimon sehr viel Schwefel enthält, so erhält man nach dem Glühen Antimonglas (Schwefelantimon mit Antimonoxyd) in geschmolzenem Zustande. Es bildet sich dies immer, wenn der Schwefel nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt worden ist.

Bequemer, aber kostspieliger als diese Methode, ist die, das Schwefelantimon durch Quecksilberoxyd zu oxydiren, welche ebenfalls Bunsen vorgeschlagen hat. Mengt man das Schwefelantimon mit der zu seiner Oxydation nöthigen, oder selbst mit der sechsfachen Menge von Quecksilberoxyd in einem Porcellantiegel, und bringt das Gemenge bis zum Glühen, so findet beim ersten Glühen eine so starke Einwirkung statt, dafs das Meiste des Gemenges aus dem Tiegel geschleudert wird, und nach stärkerem Glühen bleibt das Antimon als geschmolzenes Antimonglas im Tiegel zurück. Wendet man aber die dreifsigfache Menge vom Quecksilberoxyd an, und erhitzt das Gemenge im Porcellantiegel zuerst gelinde und dann stärker, so geht die Oxydation des Schwefelantimons ganz ruhig vor sich. Untersucht man ein Schwefelantimon, welches man aus einer Lösung, die Antimonsäure enthält, gefällt hat, so mufs die Menge des angewandten Quecksilberoxyds die vierzig- oder fünfzigfache sein. Das gelinde Erhitzen im Anfange ist durchaus nothwendig, weil bei plötzlichem Erhitzen eine zu starke Reaction entsteht. Es ist aber nicht gut möglich, den Ueberschufs des Quecksilberoxyds auf einer gewöhnlichen Lampe vollständig zu verjagen; man mufs dazu ein kleines Gebläse anwenden. Nach wiederholtem Glühen und Wägen mufs man dasselbe Gewicht erhalten.

Bei der Oxydation des Schwefelantimons zu antimonsaurem Antimonoxyd, sowohl durch Salpetersäure als auch durch Quecksilberoxyd, wird der Porcellantiegel nicht angegriffen.

Man mufs bisweilen den Antimongehalt in einem Schwefelantimon bestimmen, welches mit aufserordentlich vielem Schwefel gemengt ist. Es ist dies der Fall, wenn das Antimon in Schwefelammonium oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel in Schwefelnatrium aufgelöst war, und dann vermittelst einer Säure aus der Auflösung gefällt ist. Ein solches Schwefelantimon mufs man vor der Oxydation durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd aus den schon angeführten Ursachen von dem eingemengten Schwefel oder von dem gröfsten Theile desselben befreien, indem man es mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Das vorläufig getrocknete

Digitized by Google

Schwefelantimon wird mit dem Filtrum und dem Trichter vermittelst eines durchbohrten Korkes auf ein Probirglas luftdicht gesetzt, sodann mit Schwefelkohlenstoff übergossen und gut bedeckt. Der Schwefelkohlenstoff bleibt auf diese Weise lange mit dem Schwefelantimon in Berührung und löst fast allen eingemengten Schwefel auf; nach längerer Zeit lüftet man den Kork auf dem Probirglase etwas, worauf der Schwefelkohlenstoff abläuft. Man kann denselben wiedergewinnen, und ihn zu demselben Zwecke wieder gebrauchen, wenn man das Probirglas mit einem Korke verschliefst, durch welche eine zweimal rechtwinklicht gebogene Glasröhre geht, es darauf in heifses Wasser stellt und den Schwefelkohlenstoff in ein Probirglas destillirt, welches in kaltem Wasser steht. Wenn der Schwefelkohlenstoff bei der Destillation auf diese Weise nur eine sehr kleine Menge von Schwefel zurückläfst, so kann man das Schwefelantimon zur Untersuchung anwenden.

Eine andere Methode, um in dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, dafs man das Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält. Wenn das gefällte Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, bringt man so viel desselben, als sich vom Filtrum ohne Reiben abnehmen läfst, in eine gewogene Kugelröhre, entfernt das in der Röhre hängen gebliebene Schwefelantimon mit der Fahne einer Feder, und wägt die Kugelröhre, nachdem man das Schwefelantimon nochmals bei 100° C. getrocknet hat. Nun leitet man getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon sehr allmälig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dafs es dem Antimonoxyd entspricht, so entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück; es sublimirt sich aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Durch gelindes Erhitzen treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn man entweder keine Bräunung eines mit essigsaurem Bleioxyd getränkten Papiers, das man an das Ende der Glasröhre bringt, mehr wahrnimmt, oder wenn kein Geruch von schweflichter Säure in dem angezündeten wegströmenden Wasserstoffgase zu bemerken ist, und ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet und in einiger Entfernung über die Flamme des wegströmenden Wasserstoffgases gehalten, keine weifsen Nebel erzeugt, hört man mit dem Erhitzen auf.

Nach dem Erkalten des Antimons im Wasserstoffgas verdrängt man das letztere durch atmosphärische Luft aus der Röhre und wägt diese.

Digitized by Google

Diese Methode giebt nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat. Es ist nicht zu vermeiden, dafs sich ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wollte man aber eine schwächere Hitze anwenden, so würde aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben werden. Es rührt diese Verflüchtigung einer sehr kleinen Menge von Antimon davon her, dafs das Schwefelantimon, namentlich das rothe durch Schwefelwasserstoff gefällte, sich etwas verflüchtigt und während der Sublimation durch das Wasserstoffgas in Antimon verwandelt wird. Behandelt man auf gleiche Weise in der Natur vorkommendes schwarzes Schwefelantimon, oder auch durch Schmelzung erhaltenes Schwefelantimon mit Wasserstoffgas, so sieht man diese Erscheinungen weniger oder fast gar nicht.

Von dem Antimon wird ein aufserordentlich geringer Theil durch das Wasserstoffgas wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon, als man eigentlich erhalten sollte: es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht nur $\frac{1}{4}$ Procent, bei minderer Vorsicht kann dieselbe indessen ein halbes bis ein ganzes Procent ausmachen. Den geringsten Verlust an Antimon erhält man, wenn man die Glasröhre des Apparates, aus welcher das Wasserstoffgas entweicht, und die etwas lang und von schwer schmelzbarem Glase sein, auch einen kleinen Durchmesser haben mufs, an einer Stelle mit der Flamme einer Lampe so stark erhitzt, als es das Glas ertragen kann. Dadurch wird das Antimon aus dem sich verflüchtigenden Schwefelantimon reducirt, und setzt sich in der Röhre ab. Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur mufs man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Die Operation ist gewöhnlich, wenn sie ein möglichst genaues Resultat geben soll, nicht unter 6 Stunden zu beendigen. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine dunklere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Dafs man durch Reduction des Schwefelantimons vermittelst Wasserstoffgas bei Vorsicht in der That, wie viele Versuche ergeben haben, genauere Resultate erhält, als man vermuthen sollte, rührt

Digitized by Google

vielleicht davon her, dafs der Verlust, der durch Verflüchtigung des Antimons entsteht, compensirt wird durch eine sehr geringe Menge von Schwefelantimon, welche der reducirenden Wirkung des Wasserstoffgases entgangen ist.

Wegen der Verflüchtigung einer sehr kleinen Menge von Antimon, von welchem der gröfste Theil in der Glasröhre bleibt, welche an der Glaskugel angelöthet ist, kann man sich zur Reduction des Schwefelantimons nicht füglich eines Tiegels mit durchbohrtem Deckel bedienen.

Es setzt sich in diesem Falle ein weifser Anflug von Antimonoxyd an der äufseren Seite des Tiegels und des Deckels an.

Statt das Schwefelantimon durch Erhitzen in Wasserstoffgas in metallisches Antimon überzuführen, kann man auch durch Erhitzen in getrocknetem Kohlensäuregas den überschüssigen Schwefel entfernen. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 77 abgebildet ist. In einem langsamen Strome von Kohlensäuregas erhitzt man anfangs gelinde und steigert allmälig die Temperatur bis zu 200° und selbst bis zu 230°. Der überschüssige Schwefel entweicht, und es bleibt schwarzes Schwefelantimon von der Zusammensetzung SbS^3 zurück, welches bei der angegebenen Temperatur noch nicht schmilzt und sich auch nicht verflüchtigt. Man erhält daher auf diese Weise ein genaues Resultat, genauer als durch die Reduction mit Wasserstoffgas. Die Operation erfordert aber Aufmerksamkeit bei ihrer Anwendung. Sie ist beendet, wenn der Tiegel eine halbe Stunde hindurch der erwähnten Temperatur ausgesetzt, sein Gewicht nicht mehr ändert.

Aber fast ein eben so genaues Resultat erhält man, und zwar mit gröfserer Leichtigkeit, wenn man das Schwefelantimon in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Porcellandeckel in einem gewöhnlichen Luftbade einer Temperatur von 200° bis 230° aussetzt, und zwar so lange, bis das Gewicht des Tiegels bei zwei Wägungen unverändert geblieben ist.

In beiden Fällen, wenn man das Schwefelantimon, um es von dem überschüssigen Schwefel zu befreien, in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder in einem Luftbad erhitzt, mufs man nicht zu kurze Zeit die Temperatur von 200° einwirken lassen. Um die vollständige Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels zu bewirken, mufs man, wenn man etwa ein Gramm Schwefelantimon erhitzt, wenigstens 8 bis 12 Stunden die erhöhte Temperatur unterhalten. Diese Behandlung des Schwefelantimons ist besonders bequem, wenn dasselbe mit vielem freiem Schwefel gemengt ist.

Man kann auch in einem Schwefelantimon den Gehalt an Schwefel bestimmen, um aus dem Verlust die Menge des Antimons zu finden. Aber auf diese Weise erhält man nur dann ein richtiges Resultat, wenn das Schwefelantimon wasserfrei ist und überhaupt nichts Anderes,

Digitized by Google

als Schwefel und Antimon enthält, was bei einem gefällten und getrockneten Schwefelantimon aber nicht immer der Fall ist (S. 290). Einen auf die S. 291 angegebene Weise bestimmten Theil des zu untersuchenden Schwefelantimons bringt man in einen Kolben, und tröpfelt durch einen kleinen aufgesetzten Trichter nach und nach rauchende Salpetersäure, um jedes Spritzen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann, möglichst zu vermeiden. Man giefst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann gleich so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure, oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch eine schwächere Salpetersäure anwenden; man mufs diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzen, ehe man sie auf das Schwefelantimon giefst; es wird sogleich oder später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen.

Man läfst nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn man starke, rauchende Salpetersäure in reichlicher Menge angewandt hat; bleibt Schwefel zurück, so ist die Menge desselben gewöhnlich nur gering. Man setzt darauf Weinsteinsäure in hinreichender Menge hinzu. Mit dem Zusetzen dieser Säure darf man nicht zu lange warten; sondern nachdem man das Königswasser einige Zeit mit dem Schwefelantimon digerirt hat, und der Schwefel eben gelb geworden ist, mufs sie hinzugefügt werden. Hat man dies versäumt, und hat sich etwas Antimonsäure krystallinisch abgeschieden, so kann diese nach ihrer Ausscheidung selbst in einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure nur schwer oder gar nicht vollständig aufgelöst werden. Setzt man aber zur rechten Zeit Weinsteinsäure hinzu, so scheidet sich auch nach langem Stehen nie Antimonsäure aus.

Man fügt darauf eine hinreichende Menge von Wasser hinzu und filtrirt den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äufserst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit die schwefelsaure Baryterde sich gut absetzt. Diese wird filtrirt und ausgewaschen. Das Auswaschen der schwefelsauren Baryterde erfordert in diesem Falle, wegen der Anwesenheit von Salpeter-

Digitized by Google

säure, viel Zeit; es ist gut, dazu heifses Wasser anzuwenden. Nach dem Trocknen glüht man sie, bestimmt ihr Gewicht, und berechnet daraus die in ihr enthaltene Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten war. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quantität Antimon.

War die Menge der Weinsteinsäure, welche zu der Antimonauflösung gesetzt wurde, sehr bedeutend, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde eine kleine Menge von weinsteinsaurer Baryterde, welche durch das sorgfältigste Auswaschen nicht von ihr getrennt werden kann. Durch Glühen verwandelt sich dieselbe in kohlensaure Baryterde. Bei genauen Analysen mufs daher die schwefelsaure Baryterde nach anhaltendem Glühen bei Luftzutritt, wenn ihre Menge einigermafsen bedeutend ist, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt werden. Man filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr vermittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt. Man berechnet aus demselben die entsprechende Menge von kohlensaurer Baryterde, und zieht das Gewicht derselben von dem der früher erhaltenen schwefelsauren Baryterde ab, oder einfacher, man wägt die mit Säure behandelte schwefelsaure Baryterde nach dem Glühen.

Das Schwefelantimon kann auch durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt werden. Man bringt das trockene chlorsaure Kali mit dem Schwefelantimon in ein grofses Glas, oder besser in einen Kolben, und setzt darauf nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Man läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen, weil, wenn man es sogleich erhitzte, durch die heftige Einwirkung leicht eine kleine Explosion entstehen könnte. Nach einiger Zeit, nachdem der Schwefel, wenn überhaupt sich etwas von demselben ausgeschieden hat, gelb geworden ist, erhitzt man etwas, setzt Weinsteinsäure hinzu, und darauf Wasser. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel und verfährt nun, wie vorher angegeben ist. Doch mufs man hierbei die Weinsteinsäure nie nach, sondern vor dem Zusetzen von Wasser hinzufügen, weil einmal ausgeschiedene Antimonsäure oft schwer wieder auflöslich ist.

Wenn man die höchste Schweflungsstufe des Antimons mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und es scheidet sich Schwefel aus, welcher bei längerem Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe annimmt. Wenn man denselben auf einem gewogenen Filtrum sammelt, und ihn zuerst mit

Digitized by Google

Wasser, welches Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure enthält, und dann mit reinem Wasser auswäscht, so kann man aus dem Gewichte des Schwefels die Menge des Schwefelantimons berechnen. Die Menge dieses Schwefels beträgt zwei Fünftel der in dem fünffach Schwefelantimon enthaltenen Menge Schwefels.

Diese Methode ist besonders bei der Untersuchung der Schwefelsalze, welche das höchste Schwefelantimon mit alkalischen Schwefelmetallen bildet, anzuwenden. Man behandelt diese unmittelbar so lange mit starker Chlorwasserstoffsäure, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist. Man kann dann immer noch die Menge des Antimons in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher dasselbe als Antimonoxyd enthalten ist, finden.

Ist das Antimon in einer Flüssigkeit als Antimonoxyd enthalten, so geht es sehr gut an, die Menge desselben indirect dadurch zu bestimmen, daſs man eine Goldchloridauflösung hinzusetzt und aus der Menge des reducirten Goldes die Menge des Antimons berechnet. Man wendet dazu eine Auflösung des Natrium- oder auch Ammoniumgoldchlorids an. Das Antimonoxyd muſs in einem groſsen Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sein. Nachdem die Flüssigkeiten mit einander gemischt sind, läſst man das Ganze mehrere Tage hindurch an einem gelinde erwärmten Orte stehen. Wenn die Chlorwasserstoffsäure nicht in sehr groſser Menge vorhanden ist, so scheidet sich neben dem reducirten Golde auch Antimonsäure aus, und ist diese einmal ausgeschieden, so kann man sie selbst durch sehr groſse Mengen von Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwer auflösen. Man muſs daher der Ausscheidung derselben durch eine sehr groſse Menge von vorher hinzugesetzter Chlorwasserstoffsäure zuvorkommen. Nach mehreren Tagen filtrirt man das reducirte Gold, läſst aber die abfiltrirte, den Ueberschuſs von Goldchlorid enthaltende Flüssigkeit wieder einige Tage stehen, um zu sehen, ob sich nicht noch kleine Mengen von Gold abscheiden. Zum Waschwasser setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure. Das reducirte Gold wird nach dem Glühen gewogen.

Sollte sich aber mit dem Golde Antimonsäure abgeschieden haben, so wird diese mit dem Golde filtrirt. Nach dem Trocknen schmelzt man vermittelst eines kleinen Gebläses das Gold mit dem verbrannten Filtrum unter einer Decke von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali sehr vorsichtig in einem Porcellantiegel bei einer so starken Hitze, daſs das Gold zu einem Regulus zusammenflieſsen kann. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, der Regulus von der Schlackendecke befreit und gewogen. — Es ist gut, in jedem Falle, auch wenn man keine Ausscheidung von Antimonsäure bemerkt haben sollte, das geglühte und gewogene Gold auf diese Weise zu behandeln, um zu sehen, ob es dadurch an Gewicht abnimmt.

Digitized by Google

Diese Bestimmung des Antimonoxyds durch Goldchlorid hat nach mehreren Versuchen genaue Resultate gegeben. Oft aber kann die Reduction des Goldes unsicher sein, ohne dafs man gehörige Gründe dafür angeben kann. Es rührt dies aber wohl unstreitig daher, dafs man eine Goldchloridlösung anwendet, zu welcher man zu viel Chlornatrium oder Chlorkalium hinzugefügt hat. Bei Anwendung einer solchen Goldlösung wird die Reduction des Goldes sehr erschwert, weil die Verwandtschaft des Goldchlorids zum alkalischen Chlormetall überwunden werden mufs.

Zur Bestimmung des Antimons auf maafs-analytischem Wege hat R. Schneider eine geeignete Methode vorgeschlagen. Sie gründet sich darauf, dafs Schwefelantimon, welches durch Schwefelwasserstoffgas aus Lösungen von Antimonoxyd oder Antimonsäure gefällt ist, durch Einwirkung von heifser Chlorwasserstoffsäure drei Atome Schwefelwasserstoff auf ein Atom Schwefelantimon entwickelt.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium. Man hat wiederholt Zweifel gegen die Zuverlässigkeit dieser Methode erhoben, aber sie giebt zufriedenstellende Resultate bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaafsregeln, wenn sich auch nicht derselbe Grad der Genauigkeit erreichen läfst, wie bei der Bestimmung der schweflichten Säure durch Jod. Die Auflösung des Schwefelwasserstoffs mufs sehr stark verdünnt sein, das zur Verdünnung angewendete Wasser mufs luftfrei sein und das Experiment mufs rasch ausgeführt werden. Die rothe Färbung, welche augenblicklich beim Hinzufügen einer Jodlösung zu einer Auflösung von Schwefelwasserstoff entsteht, wenn noch keine Stärke hinzugesetzt ist, ist bei einer verdünnten Lösung schwach, verschwindet rasch und verhindert das scharfe Eintreten der Reaktion des Jods auf Stärke nicht.

Das Verfahren selbst ist folgendes: Der Niederschlag des Schwefelantimons, welcher in einer mit Weinsteinsäure versetzten Antimonlösung entstanden ist, wird auf einem Filtrum von feinem Papier gesammelt und vollständig, zuletzt mit heifsem Wasser, ausgewaschen. Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zum Auffangen des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich des von Bunsen angegebenen und später bei der Bestimmung des Chlors beschriebenen Apparats. Den leicht angetrockneten Niederschlag bringt man mit dem Filtrum in das Kölbchen, übergiefst ihn mit einer hinreichenden Menge einer nur wenig verdünnten Chlorwasserstoffsäure, setzt den Apparat zusammen und erhitzt allmälig bis zum Kochen, welches man einige Minuten anhalten läfst. Die vorgelegte Retorte enthält eine verdünnte Auflösung von Ammoniak.

Wenn die Auflösung des Schwefelantimons beendet ist, so mufs

Digitized by Google

die Flüssigkeit in der Retorte noch alkalisch reagiren; man läfst sie darin vollständig erkalten und verdünnt sie dann mit luftfreiem Wasser zu einem oder zu einem halben Litre. Von dieser Auflösung bringt man eine gemessene Menge in ein Becherglas, setzt noch luftfreies Wasser und etwas Stärkekleister hinzu, macht sie mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer und läfst so lange von einer Jodlösung zufliefsen, bis die blaue Reaktion eintritt.

Einen gröfseren Grad von Genauigkeit erreicht man, wenn man das Schwefelwasserstoffgas statt in Ammoniak in einer Auflösung von arsenichtsaurem Natron, deren Gehalt an arsenichter Säure bekannt ist, auffängt, und die überschüssige arsenichte Säure vermittelst einer Auflösung von Jod bestimmt. Man bringt in die Retorte eine gemessene Menge einer Auflösung von arsenichter Säure in Wasser, deren Gehalt an arsenichter Säure, ungefähr 0,005 bis 0,006 Grm. in 1 C. C., durch eine Jodlösung genau bestimmt ist, und fügt so viel kaustisches Natron hinzu, dafs die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Das sich mit dem Schwefelwasserstoffgas entwickelnde Chlorwasserstoffsäuregas macht die Lösung rasch sauer, es scheidet sich Schwefelarsen aus, und die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases geschieht rasch und vollständig. Chlorantimon geht bei der Destillation nicht in die Retorte über, wenn man das Destilliren nicht unnöthiger Weise übermäfsig lange fortsetzt, und es bilden sich durch die Einwirkung der kochenden Chlorwasserstoffsäure auf das Filtrum auch keine flüchtige organische Substanzen, welche auf die Jodlösung reducirend einwirken könnten.

Sobald die Flüssigkeit in der Retorte erkaltet ist, bringt man sie in eine Mefsflasche, setzt etwas Weinsteinsäure hinzu, verdünnt bis zu einem bestimmten Volumen, und filtrirt einen Theil durch ein nicht vorher befeuchtetes Filtrum. Von der filtrirten Flüssigkeit sättigt man eine gemessene Menge mit zweifach kohlensaurem Natron und bestimmt dann die arsenichte Säure durch Jodlösung.

Diese Methode ist besonders zu empfehlen, wenn die Menge des Schwefelantimons gering ist, und in diesem Falle wohl den übrigen angegebenen Methoden vorzuziehen.

Trennung des Antimons von anderen Metallen. — Zur Trennung des Antimons von anderen Metallen bediente man sich früher bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurückläfst, während die Oxyde der anderen Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinns von anderen Metallen. Denn das Antimonoxyd und die Antimonsäure, welche beide durch Einwirkung der

Salpetersäure auf Antimon entstehen, sind in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, weshalb die filtrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimon enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen vermittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewandt werden.

Wenn man metallisches Antimon, oder Antimonlegirungen mit Salpetersäure oxydirt, die oxydirte Masse bis zur völligen Trocknifs abdampft, und die Behandlung mit Salpetersäure und das Abdampfen sehr oft wiederholt, so kann man es endlich dahin bringen, dafs Salpetersäure aus der abgedampften Masse gar keine Antimonsäure mehr auflöst. Aber diese Methode, das Antimon ganz unlöslich in Salpetersäure zu machen, und es so von anderen Metallen zu trennen, ist durchaus nicht anzuwenden, auch schon deshalb, weil die Behandlung zu langwierig ist.

Trennung des Antimons vom Zinn. — Beide Metalle verhalten sich in ihren oxydirten Verbindungen gegen Reagentien so ähnlich, dafs eine Trennung derselben mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Aber beide Metalle werden häufig mit einander legirt, und kommen zusammen in Legirungen vor, so dafs gerade ihre Scheidung öfters verlangt wird. Seit längerer Zeit haben sich mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt, und es sind viele Methoden der Trennung vorgeschlagen worden, die mehr oder weniger genaue Resultate geben.

Die älteste Methode der Scheidung ist die von Chaudet. Nach dieser soll die Trennung beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt werden, was aber nur dann von Erfolg sein kann, wenn durch die Gegenwart einer grofsen Menge von Zinnchlorür die Einwirkung der Säure auf das Antimon geschwächt wird. Man muss sich also zuerst versichern, dafs in der Legirung aufser Zinn und Antimon nicht noch andere Metalle vorkommen; darauf mufs man zuerst das ungefähre Verhältnifs der Mengen beider Metalle bestimmen. Dies erfährt man am leichtesten auf die Weise, dafs man einen Theil der zu untersuchenden Legirung mit zwanzig Theilen Zinn zusammenschmelzt, das Geschmolzene auswalzt, und es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit kocht; das Ungelöste zeigt ungefähr die Menge des Antimons an, die in der Legirung enthalten ist. Dann schmelzt man mit der gröfsten Vorsicht die zu untersuchende Legirung mit so viel reinem Zinn zusammen, dafs in der neuen Legirung das Verhältnifs des Zinns zum Antimon wie zwanzig zu eins ist. Das Zusammenschmelzen geschieht so, dafs man die abgewogenen Metalle in Papier wickelt, sie in einen kleinen Schmelztiegel legt, mit einer Schicht

Digitized by Google

Kohlenpulver bedeckt, um das Oxydiren zu verhindern, und sie zehn Minuten lang glühen läfst. Man läfst darauf den Tiegel erkalten, bürstet die metallische Kugel ab, plattet sie aus, und schneidet das Blech in mehrere Stücke; alsdann wickelt man Alles wiederum in Papier, und schmelzt es, mit Kohlenpulver bedeckt, eben so lange wie vorher. Dieses Umschmelzen ist nothwendig, um eine gleichförmige Legirung zu erhalten. Nachdem man sie wiederum sehr gut abgebürstet hat, walzt man sie sehr fein aus, und schneidet das Blech mit der Scheere in mehrere Stücke. Man wägt davon so viel ab, als man zur Analyse gebraucht, und kocht es in einem Kolben mit einem Ueberschusse von starker Chlorwasserstoffsäure wenigstens zwei und eine halbe Stunde hindurch. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, und filtrirt das fein zertheilte Antimon auf einem gewogenen Filtrum, auf welchem man es trocknet und wägt. Die Menge des Zinns berechnet man ausdem Verluste.

Sind mit Antimon und Zinn noch andere Metalle verbunden, so kann eine solche Legirung bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure andere Resultate geben. Blei kann aber in grofser Menge mit diesen beiden Metallen vereinigt sein, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen.

Gay-Lussac hat folgende Methode zur quantitativen Bestimmung beider Metalle vorgeschlagen. Sind sie in einer Auflösuug von Chlorwasserstoffsäure enthalten, und ist das gemeinschaftliche Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gebracht, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig bei gewöhnlicher Temperatur oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern: wenn indessen das Ganze sehr gelinde erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man nur Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben sich nicht mehr ändert. Die Menge des Zinns findet man durch den Verlust.

Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem anderen Theile die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt.

Da man nach der Methode von Gay-Lussac, so wie auch nach

Digitized by Google

der von Chaudet, nur unmittelbar das Antimon, das Zinn aber durch den Verlust findet, so hat Levol die Methode von Chaudet dahin modificirt, dafs er die Legirung beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali auflöst, aus der Auflösung beide Metalle durch metallisches Zink fällt, und ohne die Auflösung des Chlorzinks abzugiefsen, durch starke Chlorwasserstoffsäure das Zinn auflöst (welches man aus der Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas fällen kann), während das Antimon ungelöst zurückbleibt.

Elsner hat zwar diese Methode nicht genau befunden, da neben dem Zinn auch Antimon durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, aber Levol wendet gegen diese Bemerkung ein, dafs durch die Anwesenheit des Chlorzinks die Einwirkung der Chlorwsssserstoffsäure auf Antimon bedeutend geschwächt wird.

Nach Tookey kann man aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Zinn und Antimon das letztere durch Digestion mit dünn ausgewalztem oder fein zertheiltem Eisen metallisch ausscheiden, während das Zinnn als Chlorür in Lösung bleibt. Nachdem alles Eisen aufgelöst ist, bringt man das Antimon auf ein gewogenes Filtrum und wägt es nach dem Trocknen bei 110° C.

Die zweckmäfsigste Methode der Trennung beider Metalle von einander ist folgende: Die Legirung wird, so viel wie es angeht, zerkleinert, und in einem grofsen Becherglase vorsichtig mit starker Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,4; eine ganz starke Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,52 greift sie nicht an) übergossen. Nachdem die heftige Oxydation stattgefunden hat, bringt man die Oxyde in eine kleine Porcellanschaale, dampft die überschüssige Säure ab, erhitzt die trockne Masse bis fast zum Glühen und schmelzt sie in einem Silbertiegel bei Rothglühhitze einige Zeit mit einem bedeutenden Ueberschufs von reinem Natronhydrat. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht; der Tiegel wird darauf mit Wasser vollständig gereinigt, und Alles in ein gröfseres Glas gespült. In diesem läfst man das schwerlösliche antimonsaure Natron sich setzen; das zinnsaure Natron ist vollständig im Wasser aufgelöst. Wollte man nun dies zinnsaure Natron vom antimonsauren Natron nur durch Wasser trennen, so würde das Resultat der Analyse sich der Wahrheit nur ziemlich entfernt nähern, da das antimonsaure Natron nicht ganz unauflöslich darin ist. Auch läuft das Wasser, wenn man das antimonsaure Natron auswaschen will, nachdem die Auflösung des zinnsauren Natrons abfiltrirt ist, opalisirend durchs Filtrum, was man nur dadurch einigermafsen verhindern kann, wenn man zum Waschwasser etwas kohlensaures Natron setzt.

Man erhält indessen genaue Resultate, wenn die Trennung der beiden Salze durch Alkohol geschieht. Nachdem man nämlich mit

Digitized by Google

vielem Wasser den geschmolzenen Inhalt des Silbertiegels in ein Becherglas gespült hat, setzt man zu der wässerigen Flüssigkeit so viel Alkohol vom specif. Gewicht 0,833, dafs das Verhältnifs des Volumens desselben zu dem des angewandten Wassers wie 1 zu 3 wird. Man rührt Alles gut durch einander, und läfst es sich gut absetzen. In dem verdünnten Alkohol bleibt das zinnsaure Natron vollständig aufgelöst, während das antimonsaure Natron sich vollständig absetzt. Auch das kohlensaure Natron, das sich während des Schmelzens gebildet hatte, wird wie das überschüssige Natronhydrat von dem verdünnten Alkohol aufgelöst. Die Flüssigkeit ist vollständig klar und läfst sich gut filtriren; das antimonsaure Natron mufs darauf mit stärkerem Alkohol (aus gleichen Volumen von Wasser und Alkohol von 0,833 specif. Gewicht bestehend) und zuletzt mit noch stärkerem Alkohol (aus 3 Vol. Alkohol von der genannten Stärke und einem Vol. Wasser) so lange ausgewaschen werden, bis etwas von der abfiltrirten Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, nach längerem Stehen keinen gelblichen Niederschlag von Schwefelzinn mehr fallen läfst. Es ist gut, in dem verdünnten Alkohol, der zum Auswaschen dient, eine sehr kleine Menge von kohlensaurem Natron aufzulösen.

Der Alkohol mufs aber genau von der angegebenen Stärke angewandt werden. Nimmt man schwächeren Alkohol, so würde sich neben dem zinnsauren Natron auch etwas antimonsaures Natron auflösen. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man zum Auswaschen des antimonsauren Natrons schwachen Alkohol anwendet; derselbe mufs sogar stärker sein, als der, in welchem das zinnsaure Natron gelöst ist. — Wendet man aber stärkeren Alkohol an, so dafs der gröfste Theil des während des Schmelzens gebildeten kohlensauren Natrons ungelöst bleibt, so bleibt mit demselben auch bedeutend viel zinnsaures Natron ungelöst, so dafs man dadurch oft einen grofsen Verlust, von 8 bis 9 Proc., erhalten kann.

Die alkalische Auflösung des zinnsauren Natrons wird längere Zeit einer gelinden Wärme ausgesetzt, um den gröfsten Theil des Alkohols zu verjagen; dann wird sie mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch das Zinnoxyd gefällt wird. Sicherer kann man es aber durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelzinn verwandeln, das an der Luft geglüht, Zinnoxyd giebt (S. 272).

Es ist nicht möglich, aus dem Gewichte des antimonsauren Natrons mit Sicherheit das des Antimons zu finden. Das Salz kann wohl nach der gegebenen Vorschrift frei von zinnsaurem Natron, aber nicht vollkommen frei von kohlensaurem Natron erhalten werden. Es wird deshalb auf dem Filtrum mit einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

und Weinsteinsäure übergossen, worin es sich leicht auflöst. Man kann anfangs den Hals des Trichters vermittelst eines durchbohrten Korks luftdicht auf einer Flasche befestigen, damit die Säuren lange mit dem antimonsauren Natron in Berührung bleiben, um die Auflösung zu befördern. Das Filtrum wäscht man mit einer Mengung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt nach einiger Zeit keine röthliche Fällung von Schwefelantimon zeigt. Aus der Lösung wird darauf durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon gefällt, in welchem der Antimongehalt bestimmt wird.

Diese Methode giebt bei gehöriger Beachtung aller Vorsichtsmaafsregeln recht genaue Resultate. Ein unangenehmer Umstand bei der Ausführung derselben ist jedoch die Anwendung des Silbertiegels, welche nicht zu umgehen ist. Bisweilen wird dadurch das gefällte Schwefelzinn mit einer sehr geringen Spur von schwarzem Schwefelsilber verunreinigt. Die Bildung des Schwefelsilbers findet indessen nicht statt, wenn das Zinnoxyd nur durch Schwefelsäure gefällt wird.

Sind Zinn und Antimon gemeinschaftlich aus einer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so werden die Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum getrocknet, und mit demselben gewogen. Dann nimmt man sie möglichst vom Filtrum herunter, welches man nach abermaligem Trocknen wägt, und übergiefst sie in einem Becherglase mit starker Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,52, wodurch sie oxydirt werden, wenn man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Man fügt zu der abgedampften Masse Natronhydrat und spült mit Wasser Alles in einen Silbertiegel, dampft darin bis zur Trocknifs ab, und schmelzt die trockne Masse mit einem Ueberschufs von Natronhydrat. Man verfährt dann so, wie so eben angegeben ist. Aus dem erhaltenen antimonsauren Natron kann in diesem Falle noch weniger die Menge des Antimons berechnet werden, da es schwefelsaures Natron enthalten kann.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lassen sich gröfstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelammonium trennen, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder metallische Verbindung wird in einem

Digitized by Google

kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird dann im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch fast immer ein sehr starker Niederschlag entsteht. Man fügt darauf eine zur Auflösung des Antimons hinlängliche Menge von Schwefelammonium hinzu und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch bei gewöhnlicher Temperatur eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr grofser Theil des entstandenen Schwefelantimons sich mit den unlöslichen Schwefelmetallen ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und mehr schwarz gefärbt.

Je mehr freien Schwefel das Schwefelantimon enthält, und je intensiver gelb gefärbt es daher ist, um so besser geschieht die Trennung, da das Schwefelantimon sich dann leichter auflöst. Es ist daher oft gut, in dem Schwefelammonium eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn der Niederschlag sich nicht mehr verändert, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen, und nachdem man Wasser hinzugesetzt hat, filtriren. Das Filtriren und Auswaschen mufs ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Auswaschen kein reines, sondern nur mit etwas Schwefelammonium gemischtes Wasser anwenden. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure, welche man nicht mit einem Male, sondern allmälig zusetzt, und womit man die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist mit Schwefel gemengt, der sich bei Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums ausgeschieden hat. Man läfst die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie fast nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben sind, analysirt. Am besten ist es in diesem Falle, das Schwefelantimon in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas, oder selbst in einem Luftbade zu erhitzen (S. 295). Will man es durch starke Salpetersäure zu antimonsaurem Antimonoxyd oxydiren, so mufs es vorher von der gröfsten Menge des beigemengten Schwefels durch Schwefelkohlenstoff befreit werden. — Die durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit Königswasser behandelt und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs es nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung vor der Behandlung mit Schwefelammonium in

Digitized by Google

Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Und selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelammonium übergiefsen, weil ganz trockene Oxyde oft sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Sind die Verbindungen schwer in Säuren löslich oder ganz unlöslich darin, so schmelzt man sie mit der sechsfachen Menge eines Gemenges aus gleichen Theilen von Schwefel und kohlensaurem Natron in einem Porcellantiegel, wie dies oben S. 275 bei der Analyse der Zinnverbindungen gezeigt ist. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, filtrirt die ungelösten Schwefelmetalle ab und verfährt so, wie oben angegeben ist.

Die Metalle, welche durch Behandlung mit Schwefelammonium, oder durch Schmelzen mit Schwefelnatrium vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, kann die Trennung nur durch Schwefelammonium, nicht durch Schwefelnatrium, bewirkt werden; man mufs nach dem Zusetzen von Schwefelammonium das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Kupfer kann nicht ganz vollständig durch Schwefelammonium oder Schwefelnatrium vom Antimon getrennt werden, noch weniger gut Nickel; Eisen wird besser durch Schwefelammonium, als durch Schmelzen mit Schwefelnatrium vom Antimon getrennt, da ein Theil des Schwefeleisens in der wäfsrigen Lösung des Schwefelnatriums lange aufgelöst oder suspendirt bleibt, dieselbe grün färbend. Gold und Platin können weder durch Schwefelammonium noch durch Schwefelnatrium vom Antimon getrennt werden, da die Schwefelverbindungen derselben, wie das Schwefelantimon, darin auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den meisten anderen Metallen zu trennen, ist folgende: Man leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats bedient, wie er weiter unten bei der Analyse der Schwefelmetalle durch Chlorgas abgebildet ist. Läfst die Legirung sich pulvern, so wendet man sie in gepulvertem Zustande an. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Stücke der Legirung so klein als man sie erhalten kann. Die Vorlage wird mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Legirung sehr vorsichtig. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon abdestillirt und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird.

Digitized by Google

Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läfst man die Kugel erkalten.

Bei Untersuchungen dieser Art kann ein Umstand eintreten, der zu berücksichtigen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur werden die meisten Legirungen des Antimons nicht besonders angegriffen. Wenn man aber die Verbindung zu erwärmen anfängt, so absorbirt sie mit einem Male so viel Chlorgas, dafs sie zu glühen beginnt. Sobald man an einem Stücke der Legirung die Feuererscheinung bemerkt, hört man daher sogleich zu erhitzen auf.

Nach Beendigung der Operation schneidet man die Glasröhre dicht hinter der Kugel mit den nicht flüchtigen Chlormetallen ab, spült das Chlorantimon vollständig aus der Glasröhre in ein Becherglas, setzt die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit hinzu, verdünnt mit Wasser, und fällt darauf durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben sind. Ist Chlorsilber mit anderen Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so bleibt beim Behandeln mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ungelöst, welches man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorblei und Kupferchlorür sorgfältig auswaschen mufs. — Auf diese Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht sehr stark erhitzt werden.

Diese Methode ist zwar im Allgemeinen nicht so sehr zu empfehlen, wie die vorher beschriebenen, nach welchen man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt oder es durch Schwefelammonium oder Schwefelnatrium auflöst; allein sie ist, wie noch später gezeigt ist, besonders allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von anderen Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die Legirungen werden nämlich durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann tritt oft der Fall ein, dafs das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, besonders wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Wenn Verbindungen der Antimonsäure und des Antimonoxyds mit Metalloxyden durch Säuren nicht aufgelöst werden können, und die Zersetzung derselben vermittelst Schmelzens mit kohlensaurem Natron und Schwefel nicht gut angewandt werden kann, wie dies z. B. der Fall ist, wenn sie Kupferoxyd enthalten, so kann man sie durch Wasserstoffgas, wenn das Metalloxyd dadurch bei erhöhter Temperatur

Digitized by Google

zu Metall reducirt werden kann, in Antimonlegirungen verwandeln, und diese auf die so eben beschriebene Weise in Chlorgas erhitzen. Die Reduction vermittelst Wasserstoffgas bewirkt man nicht in einem Porcellantiegel in dem S. 77 abgebildeten Apparat, sondern gleich in einer Kugelröhre, in welcher dann später die entstandene Legirung in Chlorgas erhitzt wird.

Auf diese Weise zerlegt man namentlich das merkwürdige Hüttenprodukt, das man Kupferglimmer nennt, und das manche Kupferarten, namentlich das Kupfer von Goslar verunreinigt. Es besteht aus Antimonoxyd verbunden mit Kupferoxyd und Nickeloxyd. Es wird von Säuren nicht angegriffen und widersteht der Auflösung in den stärksten Reagentien. Es kann, wegen der Anwesenheit des Nickels und des Kupfers, nicht gut durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel zerlegt werden. Wohl aber läfst die Verbindung sich leicht und bei nicht sehr starkem Erhitzen durch Wasserstoffgas zu einer violetten Legirung reduciren, welche bei der angewandten Hitze noch nicht schmilzt, sondern nur schwach zusammensintert, und die Form der Glimmerblättchen behält. Wenn diese Legirung darauf in der Glaskugel, in welcher die Reduction geschah, der Einwirkung des Chlorgases unterworfen wird, so tritt hier besonders die Erscheinung ein, die oben erwähnt worden, dafs bei der ersten Einwirkung der Hitze die Legirung sich im Chlorgas entzündet, und dabei plötzlich eine grofse Menge von Chlorgas absorbirt. Diese Methode der Untersuchung ist der vorzuziehen, die durch Wasserstoffgas reducirte Legirung in Königswasser aufzulösen. Wird diese Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium behandelt, so hat die Trennung des Antimons vom Kupfer und vom Nickel Schwierigkeiten.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kupelle in der Muffel eines Probirofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kupelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorff, einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines Gewichts an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können. Die Scheidung dieser beiden Metalle in Auflösungen kann übrigens sehr gut durch eine Lösung

Digitized by Google

von schwefelsaurem Eisenoxydul bewerkstelligt werden, durch welche das Gold reducirt wird.

Trennung des Antimons vom Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelst Schwefelammoniums kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man aus der sauren, mit etwas Weinsteinsäure versetzten und darauf mit Wasser verdünnten Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorsichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden. Man mufs daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Schwefelammonium die Oxyde als Schwefelmetalle fällen.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelammonium als Schwefelnickel fällen läfst. Man beobachtet in diesem Falle entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die S. 137 bei der Fällung des Schwefelnickels angegeben sind, oder was besser noch, man läfst bei der Trennung des Antimons vom Nickel den Zusatz von Weinsteinsäure zu der Auflösung weg. Man thut gut, sie in anderen Fällen auch wegzulassen, wenn die Menge des Antimons nur unbedeutend ist. — Bei der Trennung des Antimons vom Zink mufs zu der Lösung nicht zu wenig Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden.

Trennung der Antimonoxyde von den Erden. — Man kann durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von den Erden trennen; es ist aber zweckmäfsig, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, weil bei Gegenwart dieser Säure die Fällung der Erden in der vom Schwefelantimon getrennten Flüssigkeit oft Schwierigkeiten hat. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man nur die Baryterde einigermafsen gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Aber die gefällte schwefelsaure Baryterde enthält noch etwas weinsteinsaure Baryterde. Thonerde hingegen kann durch Reagentien bei Gegenwart von Weinsteinsäure fast gar nicht gefällt werden. Will man die Oxyde des Antimons von den Erden trennen, so thut man also besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, dafs sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas zu leiten. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Digitized by Google

Es ist indessen schon bemerkt, dafs das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelantimon immer kleine Mengen von Chlor enthält, (welche selbst durch ein langes Auswaschen nicht fortgenommen werden können), wenn es aus Auflösungen gefällt ist, die nur Chlorwasserstoffsäure und keine Weinsteinsäure enthalten. Wird dann ein solches Schwefelantimon durch Erhitzen in einem kleinen Luftbade oder in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas von dem überschüssigen Schwefel befreit, oder wird es vermittelst Salpetersäure in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt, so hat man einen kleinen Verlust an Antimon, weil bei diesen Behandlungen eine sehr kleine Menge davon als Chlorantimon entweichen kann. Um dies zu verhüten, mufs man das Schwefelantimon, nachdem es vollkommen von den aufgelösten Erden ausgewaschen ist, auf dem Filtrum in noch feuchtem Zustande mehrere Male mit Wasser auswaschen, welches Weinsteinsäure enthält, und mit etwas Schwefelwasserstoffwasser vermischt ist. Es wird dadurch der Chlorgehalt weggenommen; zuletzt wäscht man das Schwefelantimon noch mit reinem Wasser aus.

In den Verbindungen der Antimonsäure mit den Erden kann man die Menge der letzteren in vielen Fällen sehr genau bestimmen, wenn man die Verbindung mit Chlorammonium mengt, und das Gemenge glüht. Man verfährt dabei auf eine ganz ähnliche Weise, wie bei den Zinnverbindungen. In einer Verbindung der Thonerde mit Antimonsäure kann indessen die Thonerde nicht auf diese Weise bestimmt werden, da ein grofser Theil derselben durch Chlorammonium auch verflüchtigt wird.

Beim Glühen der antimonsauren Magnesia mit Chlorammonium wird schwer, auch durch mehrmalige Behandlung, die Antimonsäure gänzlich verflüchtigt.

Dahingegen werden die Verbindungen der Antimonsäure mit den alkalischen Erden schon bei einmaliger Behandlung durch Chlorammonium ganz vollständig zersetzt; der Rückstand nach dem Glühen ist vollkommen frei von jeder Spur von Antimon.

Trennung der Antimonoxyde von den Alkalien. — Man kann die Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon auf eine ähnliche Weise von den Alkalien trennen, wie von den Erden.

Die Lösungen der antimonsauren Alkalien werden durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zersetzt. Der Niederschlag des antimonsauren Quecksilberoxyduls senkt sich aufserordentlich schwer, läfst sich aber nach längerem Stehen gut filtriren. Er mufs mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen werden, nach dem Glühen bei starker Hitze hinterläfst er antimonsaures Antimonoxyd. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man das überschüssige Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoffgas oder

Digitized by Google

durch Chlorwasserstoffsäure, und in der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des Alkalis nach bekannten Methoden.

Die beste Methode, in den antimonsauren Alkalien die Menge des Alkalis zu bestimmen, ist, sie mit Chlorammonium zu glühen, wobei das Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Man verfährt hierbei ebenso, wie dies oben S. 286 bei der Zerlegung der zinnsauren Alkalien gezeigt ist. Die antimonsauren Alkalien werden noch leichter zersetzt, als die zinnsauren, und ist oft nur ein zweimaliges Glühen mit Chlorammonium nöthig, um das alkalische Chlormetall ganz rein von jeder Spur von Antimon zu erhalten. Die Resultate sind sehr genau.

Bestimmung der Mengen von Antimonoxyd und von Antimonsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Es kann, wenn beide Oxydationsstufen des Antimons in einer Auflösung enthalten sind, die Bestimmung auf die Weise geschehen, dafs man in einem Theile der Lösung die ganze Menge des Antimons bestimmt, in einem anderen hingegen die Menge des Antimonoxyds nach Hinzufügung einer Goldchloridauflösung durch Reduction des Goldes findet (S. 298). Diese Methode kann aber nur dann ein genaues Resultat geben, wenn in der Auflösung aufser den Säuren des Antimons nur Chlorwasserstoffsäure, und allenfalls auch Schwefelsäure zugegen sind, nicht aber, wie dies sehr häufig der Fall ist, bei Gegenwart von Salpetersäure oder Weinsteinsäure.

Zweckmäfsiger ist es, das Antimonoxyd maafsanalytisch auf dieselbe Weise wie das Zinnoxydul zu bestimmen (S. 287). Man kann zu der nach Zusatz von Weinsteinsäure durch kohlensaures Natron schwach alkalisch gemachten Antimonlösung so lange Jodlösung hinzusetzen, bis diese nicht mehr entfärbt wird, und dann den Ueberschufs von Jod durch unterschweflichtsaures Natron zurückmessen.

XXXX. Titan.

Bestimmung des Titanoxyds. — Wenn das Titanoxyd aus seinen Auflösungen durch Ammoniak gefällt ist, so verwandelt es sich nach ungefähr 24 oder 36 Stunden unter Wasserstoffgasentwicklung in Titansäure, aus deren Menge man die des Oxyds berechnen kann. — Das Titanoxyd kann auch durch kohlensaure Kalk- und Baryterde schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt, und dadurch von starken Basen getrennt werden.

Man wird auch in einer Auflösung die Menge des Titanoxyds maafsanalytisch durch eine Lösung von übermangansaurem Kali oder von Jod in Jodkalium bestimmen können.

Bestimmung der Titansäure. — Aus den sauren Auflösungen der Titansäure wird dieselbe am besten durch Ammoniak gefällt.

Digitized by Google

Man mufs hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst werden könnten. Der voluminöse Niederschlag des Titansäurehydrats ist dem Thonerdehydrat ähnlich und schwindet auch beim Trocknen sehr stark zusammen. Nach dem Trocknen wird er geglüht (wobei eine Lichterscheinung stattfindet, wenn der Niederschlag nicht bei zu starker Hitze getrocknet ist) und darauf gewogen. Beim ersten Erhitzen kann oft ein Decrepitiren stattfinden. Durch Glühen bekommt er einen starken Glanz und einen Stich in's Bräunliche. Das Wägen mufs in einem gut bedeckten Platintiegel gleich nach dem Erkalten geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Auch wenn in der Lösung feuerbeständige Alkalien vorhanden sind, so wird durch Ammoniak nur Titansäure und kein titansaures Alkali gefällt.

Soll die Titansäure nach ihrer Fällung durch Ammoniak und nach dem Auswaschen wiederum in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, wie dies manchmal geschehen mufs, um sie noch von anderen Stoffen zu trennen, so mufs bei der Fällung jedes Erhitzen vermieden werden, das Auswaschen darf nur mit kaltem Wasser geschehen, und das Trocknen, wenn dies überhaupt nöthig sein sollte, mufs nur über Schwefelsäure ausgeführt werden. Versäumt man diese Vorsichtsmaafsregeln, so erhält man durch Chlorwasserstoffsäure keine klare, sondern eine opalisirende oder milchichte Lösung.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit kochte. Es bleibt indessen, wenn die Titansäure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft wird. Filtrirt man die durch Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durchs Papier, versucht man aber die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durchs Filtrum, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewendet hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird.

Aus der Auflösung in Schwefelsäure kann aber durch Kochen die Titansäure vollständig, oder doch bis auf äufserst geringe Spuren gefällt und dadurch von vielen anderen Substanzen getrennt werden, wenn die Auflösung möglichst wenig freie Schwefelsäure enthält, mit der hinreichenden Menge Wasser verdünnt ist, und anhaltend gekocht wird unter Erneuerung des verdampften Wassers. Je mehr freie

Digitized by Google

Schwefelsäure die Auflösung enthält, um so mehr Wasser mufs hinzugefügt werden; ist aber die freie Schwefelsäure in gröfserer Menge vorhanden, so ist es besser, den Ueberschufs derselben durch Abdampfen zu verflüchtigen, oder die Lösung vor dem Verdünnen und Kochen so lange mit Ammoniak zu versetzen, als ein dadurch entstehender Niederschlag beim Umrühren der Flüssigkeit noch wieder aufgelöst wird. Ist die Menge der Titansäure und also auch die der Schwefelsäure bedeutend, so mufs man aus der Flüssigkeit, welche von der durch Kochen gefällten Titansäure abfiltrirt ist, den gröfsten Theil der freien Schwefelsäure auf die angegebene Weise entfernen und nochmals kochen.

Das Kochen der Lösung geschieht am besten in einer Platinschale, welche hierbei zwar etwas bunt anläuft (was für die Titansäure charakteristisch ist), aber ohne dafs dadurch die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigt wird. Die gefällte Titansäure kann sehr gut auch mit heifsem Wasser ausgewaschen werden, ohne dafs das Waschwasser milchicht durch das Filtrum geht. Nach dem Trocknen mufs die Titansäure sehr stark geglüht werden, um die Schwefelsäure zu verjagen, was man zweckmäfsig durch Zusatz einiger Stückchen von kohlensaurem Ammoniak befördert.

Auch wenn man die Titansäure durch längeres Schmelzen mit nicht zu geringen Mengen von saurem schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, und Behandeln der geschmolzenen Masse mit kaltem Wasser (bei Anwendung von heifsem Wasser erhält man gar keine klare Auflösung) aufgelöst hat, kann man bei Beachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaafsregeln die Titansäure durch Kochen fällen. Die gefällte Titansäure enthält kein Alkali und läfst sich auch gut auswaschen.

Man kann auch die Titansäure, wie das Eisenoxyd (S. 97), aus den sauren Auflösungen durch Kochen mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak fällen. Der Niederschlag läfst sich sehr gut filtriren und auswaschen.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil, Brookit und Anatas vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so schmelzt man sie fein gerieben in einem Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron, bis sich aus der flüssigen Masse keine Kohlensäure mehr entwickelt. Das Glühen mufs vorsichtig und allmälig geschehen, weil sonst bei zu schnellem Erhitzen durch Spritzen ein Verlust entstehen könnte, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Das erhaltene titansaure

Digitized by Google

Alkali wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, wodurch das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird und saures titansaures Alkali ungelöst zurückbleibt, welches sich beim Erwärmen mit einem Ueberschufs von concentrirter Chlorwasserstoffsäure rasch auflöst. Sicherer erhält man aber eine vollständig klare Auflösung, wenn man das saure titansaure Alkali mit der concentrirten Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen läfst.

Die Auflösung der geglühten Titansäure, des Rutils und der Verbindungen der Titansäure überhaupt kann auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Man kocht die durch sorgfältiges Schlämmen möglichst fein zertheilte Substanz in einer Platinschale mit einem grofsen Ueberschufs eines Gemisches von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, indem man das verdampfte Wasser nach vorherigem Abkühlen der Schwefelsäure, so oft es nöthig ist, erneut, bis keine unangegriffene Substanz mehr wahrzunehmen ist. Durch vorsichtiges allmäliges Hinzufügen von Wasser, so dafs sich die Lösung nur höchst unbedeutend erwärmt, erhält man nun alle Titansäure in Lösung. Man kann auch vor dem Vermischen der Lösung mit Wasser den gröfsten Theil der Schwefelsäure abdampfen, es bleibt dann die schwefelsaure Titansäure als eine gummiartige Masse zurück. Diese mufs man mit sehr wenig Wasser befeuchten und damit entweder lange stehen lassen oder gelinde erwärmen, bis die Auflösung erfolgt ist, und dann erst unter Vermeidung jeder Erwärmung mit mehr Wasser verdünnen. Ist ein Theil der Substanz ungelöst geblieben, so giefst man die klare Auflösung ab und behandelt den Rückstand nochmals mit Schwefelsäure.

Sollte die Lösung durch Verdünnen mit Wasser trübe geworden sein, indem beim Zusetzen des Wassers eine Erwärmung stattfand, so mufs man das Wasser abdampfen und wieder erhitzen, bis die Schwefelsäure anfängt sich unter Rauchen zu verflüchtigen.

Da zur Auflösung der Titansäure, und besonders der in der Natur vorkommenden, das vorherige Schlämmen der Substanz durchaus nothwendig ist, so ist es in vielen Fällen vorzuziehen, das Auflösen durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder, wenn die Gegenwart des Kalis vermieden werden soll, mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zu bewirken. Man verfährt dabei so, wie bei der Aufschliefsung des Corunds (S. 53) angegeben ist, und setzt das Schmelzen mit der ungefähr vierzehnfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali so lange fort, bis alle Titansäure sich aufgelöst hat. Die geschmolzene Masse bringt man nach dem Erkalten in eine grofse Menge kalten Wassers, worin sie sich nach längerer Zeit klar auflöst, wenn jede Erwärmung vermieden wird.

Digitized by Google

Sind die Oxyde in einer Lösung, so wird dieselbe nach Neutralisation mit Ammoniak mit einem Ueberschufs von Schwefelammonium versetzt und längere Zeit in einem verkorkten Kolben erwärmt (S. 279); die ungelöst bleibende Titansäure wird mit sehr verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen, getrocknet und nach starkem Glühen (S. 314) gewogen.

Aus der von der Titansäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Schwefelzinn oder Schwefelantimon durch Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure.

Hat man Spuren von Zinnoxyd von einer Titansäure zu trennen, welche durch Kochen aus einer schwefelsauren Lösung gefällt ist, so braucht man nach Digestion des Niederschlages mit Schwefelammonium die abfiltrirte Lösung des Schwefelzinns nur abzudampfen, und den trocknen Rückstand beim Zutritt der Luft zu glühen. Man erhält dann Zinnoxyd. Wenn indessen in der Lösung des Schwefelzinns in Schwefelammonium auch nur kleine Mengen von Chlorammonium enthalten sind, so mufs das Schwefelzinn aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden.

Ist eine feste Verbindung der Titansäure mit den Oxyden des Zinns oder Antimons zu untersuchen, welche oft schwer durch Säuren aufgelöst werden kann, so wird dieselbe am besten durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel zerlegt (S. 275). Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Titansäure ungelöst zurück, welche mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen wird. Die ausgewaschene Titansäure zeigt nach dem Glühen beim Zutritt der Luft nur einen sehr kleinen Ueberschufs an Gewicht, der aus Natron besteht. Man mengt, um dieses zu entfernen, die geglühte Titansäure mit ungefähr 4 bis 5 Theilen reinen Chlorammoniums in einem Platintiegel, und erhitzt den bedeckten Tiegel, bis alles Chlorammonium vollständig verflüchtigt ist. Hierdurch wird das vorhandene Natron in Chlornatrium übergeführt, welches sich durch Wasser ausziehen läfst. Die ausgewaschene Titansäure wird getrocknet, geglüht und gewogen. Dampft man die Lösung des Chlornatriums bis zur Trocknifs ab, und bestimmt die Menge desselben, so entspricht dieselbe gerade der Menge des Natrons, welche die Titansäure durch die Behandlung mit Chlorammonium und mit Wasser verloren hat. — Aus der Lösung des Schwefelzinns oder des Schwefelantimons in Schwefelnatrium fällt man die Schwefelmetalle durch Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure.

Diese Methoden der Trennung vermittelst Schwefelammoniums oder vermittelst Schwefelnatriums sind die, welche gewöhnlich angewandt werden müssen. Sind die Verbindungen der Titansäure mit den Oxyden des Zinns und des Antimons in einer sauren Lösung, so kann

Digitized by Google

aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelzinn und Schwefelantimon gefällt werden, während die Titansäure gelöst bleibt. Es ist indessen anzurathen, diese Methode nicht immer der vermittelst Schwefelammoniums vorzuziehen, sondern sie nur in besonderen Fällen anzuwenden, wenn kleine Mengen von den Substanzen von einander getrennt werden sollen, da mit dem Schwefelzinn und dem Schwefelantimon aus sehr verdünnten Lösungen leicht geringe Mengen von Titansäure gefällt werden können.

Die Trennung der Titansäure vom Zinnoxyd glückt nicht, wenn man die Verbindung beider mit einer hinreichenden Menge (der 13- bis 14fachen) von saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit vielem Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt. Es löst sich in diesem Falle zwar die ganze Menge der Titansäure auf, aber zugleich auch eine nicht unbedeutende Menge von Zinnoxyd (nach Versuchen 13 Proc.), während ohne Gegenwart der Titansäure die ganze Menge desselben ungelöst bleiben würde. Aus der vom schwefelsauren Zinnoxyd getrennten Flüssigkeit fällt daher Schwefelwasserstoffgas noch Schwefelzinn, aber durch das Rösten desselben erhält man im Ganzen mehr Zinnoxyd, als in der Verbindung enthalten war, da, wie schon oben angeführt ist, die Titansäure in einer sehr verdünnten Lösung eine Neigung hat, sich auszuscheiden.

Titansäure und Zinnoxyd können nicht auf die Weise getrennt werden, dafs man die Verbindung oder die Mengung beider Oxyde mit Chlorammonium mengt, und das Gemenge glüht. Das Zinnoxyd wird zwar dadurch vollständig verflüchtigt, aber es verflüchtigt sich gemeinschaftlich mit demselben auch Titansäure, was bemerkenswerth ist, da die reine Titansäure mit Chlorammonium geglüht, sich an Gewicht nicht verändert. Der Gewichtsverlust, den die Titansäure in Verbindung mit Zinnoxyd durch Chlorammonium erleidet, ist zwar nicht sehr beträchtlich (er beträgt noch nicht 3 Procent), aber zu einer quantitativen Bestimmung der Titansäure pafst natürlich die Methode nicht.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird, so kann man sie durch dasselbe von den genannten Metalloxyden trennen.

Es ist indessen zu bemerken, dafs man die Schwefelmetalle nach der Fällung bald abfiltriren mufs, weil sich, wenn die Lösung der Titansäure sehr verdünnt ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht etwas Titansäure abscheiden kann.

Die Auflösung der Verbindungen der Titansäure mit den genannten Oxyden bewirkt man, wie oben angegeben ist, durch Erhitzen mit Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali

Digitized by Google

oder kohlensaurem Kali-Natron (S. 314). Durch bloſses Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird sich wohl nur selten eine vollständige Lösung der Titansäure erreichen lassen. Zu berücksichtigen hat man hierbei, daſs sich mit der Titansäure nicht immer das Metalloxyd auflöst; so kann z. B. schwefelsaures Bleioxyd oder metallisches Silber ungelöst zurückbleiben, was man aber durch die Wahl des Aufschlieſsungsmittels möglichst zu vermeiden suchen muſs.

Von den oben genannten Oxyden wird sich wohl nur das Silberoxyd durch Kochen der schwefelsauren Lösung von der Titansäure trennen lassen (welche Trennung indessen besser durch Fällung des Silbers als Chlorsilber bewirkt wird). Die Trennung des Kupfers auf diese Weise gelingt nicht, die gefällte Titansäure enthält etwas Kupfer, selbst wenn man das Auflösen und Fällen noch einmal wiederholt.

Von einigen jener Oxyde, namentlich vom Kupferoxyd, kann die Titansäure oft vortheilhaft durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium getrennt werden, wie dies weiter unten erörtert ist.

Trennung der Titansäure vom Uran. — Man übersättigt die saure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch die Titansäure gefällt wird, während das Uranoxyd aufgelöst bleibt, oder man scheidet die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durch anhaltendes Kochen ab.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich sauer ist, eine Auflösung von Weinsteinsäure, wodurch nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt war. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man Schwefelammonium, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die anderen Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und wäscht sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt ist. Bei diesem Filtriren, namentlich bei dem des Schwefeleisens, muſs man alle Vorsichtsmaaſsregeln beobachten, welche S. 96 angegeben sind.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist auſser der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trockniſs ab, und glüht die trockne Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem gewogenen Platintiegel, oder in einer kleinen Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile verjagt sind und die Kohle der

Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück. Indessen hält es oft etwas schwer, die Kohle gänzlich zu verbrennen; es gelingt aber leicht und vollständig, wenn man den Platintiegel einer starken Rothglühhitze beim Zutritt der Luft nur kurze Zeit über einem kleinen Gebläse aussetzt.

Enthielt die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was bisweilen der Fall ist, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch vermehrt wird.

Es ist daher immer anzurathen, die geglühte Titansäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder mit kohlensaurem Kali-Natron (S. 314) in Auflösung zu bringen und sie aus der Lösung wieder zu fällen. Die Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure versetzt man mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, macht sie dann durch Essigsäure eben sauer und erhitzt bis zum Kochen. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man die Titansäure durch Kochen unter Beachtung der (S. 313) gegebenen Vorschriften.

Vom Kobalt, Zink und Mangan läfst sich die Titansäure auch durch Kochen der Lösung mit essigsaurem Natron trennen. Man versetzt die saure Lösung so lange mit kohlensaurem Natron, als ein anfangs dadurch entstehender Niederschlag beim Umrühren noch wieder aufgelöst wird, fügt essigsaures Natron hinzu und kocht die Flüssigkeit einige Minuten. Die Titansäure wird dadurch vollständig gefällt und kann sogleich filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden.

Zur Trennung der Titansäure vom Eisen kann man sich auch folgender Methoden bedienen, nach welchen man indessen die Titansäure nicht frei von jeder Spur Eisen erhält.

Ist die eisenhaltige Titansäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali gelöst, so reducirt man das Eisenoxyd durch schweflichte Säure zu Eisenoxydul, verdünnt sodann mit sehr vielem Wasser und kocht anhaltend. Da die schweflichte Säure beim Kochen entweicht und sich dann etwas Eisenoxyd bildet, welches theilweise mit der Titansäure gefällt wird, so fügt man während des Kochens von Zeit zu Zeit etwas schweflichte Säure hinzu, so dafs die Lösung fortwährend darnach riecht. Ist die Menge des Eisens bedeutend, so thut man gut, die gefällte Titansäure wieder durch Abdampfen mit Schwefelsäure aufzulösen, und nochmals durch Kochen unter Zusatz von schweflichter Säure zu fällen.

Statt der schweflichten Säure kann man auch eine Lösung von schweflichtsaurem Alkali anwenden.

Man kann auch in der Auflösung das vorhandene Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoffgas reduciren, den Ueberschufs desselben durch Kochen vertreiben und sodann durch kohlensaure Baryterde die Titansäure fällen, indem man genau so verfährt, wie S. 113 bei der Trennung

Digitized by Google

des Eisenoxyds vom Eisenoxydul angegeben ist. Hat man das Schwefelwasserstoffgas durch Kochen nicht vollständig entfernt, so kann auch etwas Schwefeleisen gefällt werden.

Nach Berthier sättigt man die saure Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas und setzt sodann Ammoniak im Ueberschufs hinzu, wodurch Schwefeleisen und Titansäure gefällt werden. Man läfst den Niederschlag in einem bedeckten Gefäfs sich absetzen, giefst die überstehende Flüssigkeit, welche Schwefelammonium enthält, möglichst ab und fügt sofort zu dem Rückstand so viel schweflichte Säure, dafs die Flüssigkeit stark darnach riecht. Das Schwefeleisen wird in unterschweflichtsaures Eisenoxydul übergeführt und aufgelöst, während die Titansäure von weifser Farbe ungelöst bleibt und abfiltrirt werden kann. Aber man erhält bei dieser Scheidung, auch wenn man genau so, wie angegeben ist, verfährt, stets zu wenig Titansäure. Wenn man die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit lange stehen läfst, so setzt sich gemengt mit Schwefel alle Titansäure ab, welche sich aufgelöst hatte, und man erhält nach dem Glühen derselben ziemlich genau die noch fehlende Menge, durch eine geringe Spur von Eisenoxyd schwach bräunlich gefärbt.

Das in der Natur häufig vorkommende Titaneisen löst sich nur in fein geschlämmtem Zustande in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Auflösung langsam, meistens bis auf einen kleinen Rückstand einer kieselsäurehaltigen Titansäure, beim Erwärmen rascher, aber es bleibt häufig etwas mehr Titansäure zurück, welche auch Eisenoxyd enthält. In den meisten Fällen ist es zweckmäfsiger, das fein gepulverte Titaneisen durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufzuschliefsen. Aus der verdünnten Lösung der geschmolzenen Masse kann dann nach Zusatz von schweflichter Säure zur Reduction des Eisenoxyds die Titansäure durch Kochen gefällt werden (S. 320). In der abfiltrirten Flüssigkeit ist neben Eisenoxydul gewöhnlich Magnesia wie auch Manganoxydul und Kalkerde enthalten.

Um die Menge des Eisenoxyduls und des Eisenoxyds im Titaneisen zu bestimmen, kann man aus einer unter Ausschlufs der Luft bereiteten Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure und das Eisenoxyd durch kohlensaure Baryterde fällen, wodurch das Eisenoxydul nicht gefällt wird (S. 113).

Genauer und weniger zeitraubend ist es jedoch, das Eisenoxydul maafsanalytisch zu bestimmen. Man erhitzt eine gewogene Menge des sehr fein gepulverten Minerals mit einem grofsen Ueberschufs eines Gemisches aus 4 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre während einiger Stunden bei 200°. Auf welche Weise sich dies zweckmäfsig ausführen läfst, ist weiter unten bei der Analyse der Silicate beschrieben. Hierdurch wird das

Digitized by Google

Titaneisen vollständig zersetzt, es scheidet sich eine fast weifse Titansäure aus, die nur sehr wenig Eisenoxyd enthält. Nach dem Erkalten öffnet man die Glasröhre, giefst den Inhalt derselben in eine grofse Menge kalten Wassers, spült die Röhre mit kaltem Wasser aus, und bestimmt das Eisenoxydul in der Lösung oder in einem gemessenen Theile derselben durch übermangansaures Kali.

Nach einer zweiten maafsanalytischen Methode, deren sich Rammelsberg bei der Analyse von Titaneisen bedient hat, löst man eine gewogene Menge des geschlämmten Minerals unter Ausschlufs der Luft in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt zu der erkalteten Lösung eine bestimmte Menge chlorsauren Kalis, mehr als hinreichend ist, um alles Eisenoxydul zu oxydiren, treibt das überschüssige Chlor in eine Auflösung von Jodkalium, und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron.

Mosander hat eine andere Methode zur Untersuchung des Titaneisens angewandt. Eine gewogene Menge der fein geschlämmten und getrockneten Verbindung wird in einer Porcellanröhre in einem Strome von getrocknetem reinem Wasserstoffgase so lange einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, als noch Wasser durch Reduction der Oxyde des Eisens gebildet wird, was leicht in einer der Porcellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden kann, in welcher sich die Wasserdämpfe niederschlagen. Bei einigen Grammen der angewandten Verbindung ist, wenn eine starke Rothglühhitze angewendet wird, der Versuch in ungefähr einer halben Stunde beendet. Man läfst den Rückstand, welcher aus metallischem Eisen und Titanoxyd besteht, im Wasserstoffgasstrome erkalten, und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge des entzogenen Sauerstoffs. Dieselbe durch Wägung des gebildeten Wassers zu bestimmen, ist umständlicher und viel weniger zuverlässig. Nach dem Wägen wird der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens müssen indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden.

Das in der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titanoxyd ist nie ganz vollkommen rein; es hat ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen, und ist wohl schon zum Theil in Titansäure verwandelt. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, nimmt es an Gewicht zu und verwandelt sich in eine gelbe Titansäure. Man löst diese durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf, fällt aus der verdünnten Auflösung durch Kochen unter Zusetzen von schweflichter Säure die Titansäure, und bestimmt kleine Mengen von Eisenoxydul, so wie vielleicht von Manganoxydul und von Magnesia in der abfiltrirten Flüssigkeit.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Cers, des Lanthans und des Didyms. — Mit diesen Oxyden zusammen

findet sich die Titansäure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen. Man bewirkt die Trennung der Titansäure, welche einige Schwierigkeit bietet, am besten dadurch, dafs man in die chlorwasserstoffsaure Auflösung, welche aber nicht zu viel freie Säure enthalten darf, schwefelsaures Kali legt, wodurch die oben genannten Oxyde abgeschieden werden (S. 68). Ist die Auflösung sehr sauer, so neutralisirt man sie vorher, so weit es angeht, ohne dafs sich ein bleibender Niederschlag bildet, mit kohlensaurem Kali oder Kalihydrat. Die sich abscheidenden Doppelsalze enthalten keine Titansäure, wenn die Auflösung klar war und später nicht erwärmt wird.

Hat man die Verbindung der Titansäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgelöst, so behandelt man die erkaltete geschmolzene Masse mit nicht mehr Wasser, als zur Auflösung des sauren schwefelsauren Kalis nöthig ist, und fügt dann neutrales schwefelsaures Kali hinzu. Die Titansäure bleibt gelöst, wenn jedes Erwärmen vermieden wird. Die ausgeschiedenen Doppelsalze werden mit einer gesättigten Lösung von neutralem schwefelsaurem Kali vollständig ausgewaschen.

Trennung der Titansäure von der Yttererde. — Aus einer verdünnten schwefelsauren Auflösung kann die Titansäure durch Kochen gefällt werden, wobei die Yttererde aufgelöst bleibt. Zweckmäfsiger wird es aber sein, die Trennung durch Kochen der Lösung mit essigsaurem Natron oder Ammoniak zu bewerkstelligen, wie unten bei der Trennung der Titansäure von der Kalkerde angegeben ist.

Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde. — Sie geschieht durch Fällung der Titansäure aus der verdünnten schwefelsauren Auflösung durch Kochen. Durch Kalihydratlösung kann dieselbe nicht bewirkt werden; auch nicht durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel, weil die Titansäure nicht ganz unauflöslich in einem Ueberschufs von Kalihydrat ist.

Trennung der Titansäure von der Magnesia. — Die Magnesia kann, wie die Yttererde, durch Kochen der schwefelsauren oder der mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von der Titansäure getrennt werden. Auch kann man die Lösung mit Ammoniak übersättigen und so lange gelinde kochen, bis das freie Ammoniak verjagt ist. Die Magnesia bleibt dann aufgelöst.

Trennung der Titansäure von der Kalkerde. — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in mehreren Mineralien vorkommt, kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen. Die gefällte Titansäure mufs beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird, was aber schwer voll-

Digitized by Google

ständig zu vermeiden ist, besonders wenn in der Auflösung die Menge der Kalkerde sehr bedeutend ist.

Diesem Uebelstande entgeht man, wenn man nach der Fällung der Titansäure mit Ammoniak das Ganze so lange kocht, bis das freie Ammoniak verjagt ist.

Zweckmäfsiger ist es aber, nach dem Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschufs die Lösung mit etwas Essigsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen, dann das Ganze einige Minuten zu kochen und die gefällte Titansäure sogleich zu filtriren und mit heifsem Wasser auszuwaschen. Die Titansäure enthält gar keine Kalkerde und läfst sich sehr gut filtriren und auswaschen.

Aus der schwefelsauren Auflösung, wie man sie durch Schmelzen der Verbindung mit saurem schwefelsaurem Kali erhält, läfst sich die Titansäure auch durch Kochen von der Kalkerde wie von andern starken Basen trennen. Wenn man die Auflösung hinreichend verdünnt, so bleibt die schwefelsaure Kalkerde, die übrigens in schwefelsaurem Kali weit auflöslicher als in Wasser ist, vollkommen gelöst. Sollte die Titansäure eine Spur Kalkerde enthalten, so kann man diese durch Auflösen der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure und nochmaliges Fällen durch Kochen entfernen.

Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde. — In der chlorwasserstoffsauren Auflösung kann man die Trennung durch Ammoniak bewirken, indem man so verfährt, wie bei der Trennung der Titansäure von der Kalkerde angegeben ist.

Wenn man jedoch eine Auflösung von Titansäure und Baryterde mit Ammoniak übersättigt, dann durch Essigsäure sauer macht und durch Kochen die Titansäure vollständig abscheidet, so enthält diese nach dem Auswaschen eine sehr geringe Menge von Baryterde. Die Baryterde kann übrigens auch durch Schwefelsäure abgeschieden werden, nur mufs man jedes Erwärmen vermeiden und die Lösung nicht stark verdünnen. Die gefällte schwefelsaure Baryterde wird anfangs mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen. Wird eine Verbindung dieser alkalischen Erden mit Titansäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt, so bleibt nach dem Auflösen der Titansäure die schwefelsaure Baryterde vollständig ungelöst, und die schwefelsaure Strontianerde zum gröfsten Theil. Das Auswaschen derselben mufs, so lange nicht alle Titansäure entfernt ist, mit kaltem Wasser geschehen. Von der noch aufgelösten Strontianerde wird die Titansäure durch Ammoniak getrennt, wie oben angegeben ist.

Trennung der Titansäure von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man die Titansäure durch Ammoniak,

Digitized by Google

wenn die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, wie dies der Fall bei den titansauren Alkalien ist, wenn sie nicht geglüht sind.

Ist die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, wie dies bei den titansauren Alkalien der Fall ist, wenn sie geglüht sind, so mufs sie durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden (S. 315). Sollte etwas dadurch ungelöst bleiben, was gewöhnlich nur der Fall ist, wenn die geglühte Verbindung nicht ein sehr feines Pulver war, so wird dies nach dem Abgiefsen der klaren Auflösung von Neuem mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. — Man fällt dann aus der Auflösung die Titansäure entweder durch Ammoniak oder durch Kochen.

Sollten die geglühten titansauren Alkalien sich auch durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen nicht vollständig zersetzen lassen, so müssen sie mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen werden (S. 315). Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, und aus der mit vielem Wasser verdünnten Lösung die Titansäure durch Kochen oder durch Ammoniak gefällt.

Es giebt noch eine andere Methode, die titansauren Alkalien zu untersuchen, und zwar die geglühten und in verdünnten Säuren ganz unauflöslichen. Man mengt die Verbindung in möglichst fein zertheiltem Zustande mit dem Fünffachen von reinem Chlorammonium in einem Porcellantiegel, und glüht das Gemenge bis zur Verflüchtigung der ammoniakalischen Salze. Die titansaure Verbindung erfährt eine Gewichtsvermehrung, indem das Alkali sich in alkalisches Chlormetall verwandelt, während die Titansäure unverändert bleibt. Man wiederholt das Glühen mit Chlorammonium, bis das Gewicht des Rückstandes sich nicht mehr verändert. Aus der Gewichtszunahme kann man den Gehalt der Verbindung an Alkali berechnen, wenn sie kein Wasser enthielt. Sicherer ist es jedoch, den geglühten Rückstand mit Wasser zu behandeln, und das gelöste alkalische Chlormetall nach dem Abdampfen und schwachem Erhitzen zu wägen.

XXXXI. Thorium.

Abscheidung und Bestimmung der Thorerde. — Die Thorerde kann aus einer Auflösung, die keine anderen feuerbeständigen Substanzen enthält, durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes erhalten und als solche gewogen werden. Auch die Schwefelsäure läfst sich von der Thorerde durch Glühen vollständig verflüchtigen.

Will man geglühte Thorerde wieder auflösen, so mufs man sie sehr fein gepulvert längere Zeit mit concentrirter oder nur etwas verdünnter Schwefelsäure bis zum Verdampfen derselben erhitzen, oder mit saurem

Digitized by Google

schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen; in Chlorwasserstoffsäure ist sie fast unlöslich.

Aus den Auflösungen kann die Thorerde durch Kalihydrat oder Ammoniak vollständig abgeschieden werden, wenn dieselben keine Weinsteinsäure oder Citronensäure enthalten. Der Niederschlag von Thorerdehydrat ist unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, wird aber durch kohlensaure Alkalien, besonders durch kohlensaures Ammoniak, aufgelöst. Wegen seiner schleimigen Beschaffenheit dauert das Filtriren und Auswaschen desselben längere Zeit; aber der ausgewaschene Niederschlag enthält kein Alkali, auch wenn die Fällung durch Kalihydrat bewirkt ist.

Am zweckmäfsigsten fällt man die Thorerde durch Oxalsäure. Die Fällung geschieht vollständig, da die oxalsaure Thorerde in Oxalsäure, wie auch in den verdünnten stärkern Säuren nicht löslich ist; selbst eine 10procentige Chlorwassserstoffsäure löst nur Spuren derselben auf. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus, welches etwas Oxalsäure enthält, weil bei Anwendung von reinem Wasser das Waschwasser leicht trübe durch das Filtrum geht. Durch Glühen des Niederschlags erhält man reine Thorerde und zwar in einem höchst fein zertheilten Zustande, so dafs man sie nicht zu pulvern braucht, wenn sie wieder aufgelöst werden soll.

Nach Berzelius kann die Thorerde durch neutrales schwefelsaures Kali gefällt werden. Man verfährt so, wie bei der Trennung des Ceroxyduls von der Yttererde (S. 68) angegeben ist. Wenn die Auflösung der Thorerde sehr sauer ist, so neutralisirt man sie zweckmäfsig vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kalis annähernd durch Ammoniak.

Trennung der Thorerde von anderen Substanzen. — Von den Metallen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können, läfst sich die Thorerde auf diese Weise trennen.

Durch Oxalsäure kann die Thorerde namentlich von der Titansäure, dem Zinnoxyd, dem Uranoxyd, der Beryllerde, der Thonerde, wie auch von dem Manganoxydul, der Magnesia und den Alkalien getrennt werden. Bei der Scheidung vom Eisenoxydul und Manganoxydul mufs man darauf sehen, dafs in der Flüssigkeit eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, damit die gefällte oxalsaure Thorerde kein Eisenoxydul und Manganoxydul enthält.

Von der Magnesia, den alkalischen Erden und den Alkalien kann die Thorerde durch Ammoniak getrennt werden, nur ist bei Gegenwart der alkalischen Erden ein Ueberschufs von Ammoniak zu vermeiden.

Da die Thorerde bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht gefällt wird, so läfst sie

Digitized by Google

sich wie die Titansäure (S. 319) dadurch von vielen Metallen trennen.

Die Auflöslichkeit der Thorerde in kohlensaurem Ammoniak auch bei Gegenwart von Schwefelammonium kann ebenfalls zur Trennung von andern Substanzen benutzt werden.

Von der Beryllerde und Thonerde kann die Thorerde auch durch einen Ueberschufs von Kalihydrat getrennt werden. Wenn die Auflösung Beryllerde enthält, so darf sie nicht erhitzt werden (Theil I S. 211).

Trennung der Thorerde von der Yttererde. Aus der Auflösung scheidet man die Thorerde durch neutrales schwefelsaures Kali ab, wie oben angegeben ist. Das ausgeschiedene Doppelsalz der Thorerde kann man nach dem Auswaschen mit einer kalt gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali, in welcher es fast unlöslich ist, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, und aus der Lösung die Thorerde durch Oxalsäure fällen.

Trennung der Thorerde von den Oxyden des Cers, wie auch des Lanthans und des Didyms. — Eine genaue Methode, die Thorerde vom Ceroxydul, mit welchem zusammen sie in dem Pyrochlor, dem Monazit und dem Samarskit vorkommt, zu trennen, ist bis jetzt nicht bekannt. Wöhler erhitzte die Oxyde mit concentrirter Schwefelsäure, verdampfte den Ueberschufs derselben, löste die so erhaltenen schwefelsauren Salze in wenigem Wasser auf und erhitzte die saure, concentrirte Lösung bis zum Kochen. Es bildet sich dann eine schneeweifse wollige Masse, ähnlich der aus nicht zu verdünnten Lösungen gefällten schwefelsauren Kalkerde, welches Verhalten für die Thorerde charakteristisch ist. Die ausgeschiedene schwefelsaure Thorerde wird rasch filtrirt und mit kochendem Wasser, dem man ein wenig Schwefelsäure hinzufügt, ausgewaschen. Man erhält so die Thorerde frei von Ceroxyd, aber die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch ein wenig Thorerde, welche sich auf diese Weise nicht von dem Ceroxyd trennen läfst.

Chydenius hat die Trennung auf folgende Weise bewerkstelligt. Er erhitzte die neutrale oder schwach saure Auflösung von Thorerde und Ceroxydul in Chlorwasserstoffsäure nach Zusatz von unterschweflichtsaurem Natron zum Kochen, wodurch die Thorerde zum gröfsten Theil gefällt wird, während das Ceroxydul aufgelöst bleibt. Statt die Lösung zu kochen, kann man sie auch einige Zeit warm stehen lassen. Der Niederschlag läfst sich gut filtriren und auswaschen. Er löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schweflichter Säure und Zurücklassung von Schwefel auf. Da aber die Thorerde beim Kochen mit unterschweflichtsaurem Natron nicht vollständig gefällt wird, so giebt auch diese Methode kein genaues Resultat.

Digitized by Google

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der oxalsauren Thorerde und des oxalsauren Ceroxyduls in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure läfst sich die Trennung nicht bewirken.

XXXXII. Zirkonium.

Abscheidung und Bestimmung der Zirkonerde. — Die Zirkonerde wird aus ihren Auflösungen durch Ammoniak vollständig gefällt, auch wenn bedeutende Mengen von Ammoniaksalzen vorhanden sind. Der Niederschlag ist voluminös wie gefällte Thonerde, und läfst sich auf gleiche Weise wie diese auswaschen, indem man ihn vorher auf dem Filtrum etwas antrocknen läfst (S. 50). Durch starkes Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags, was anfangs mit Vorsicht geschehen mufs, erhält man wasserfreie Zirkonerde, welche gewogen wird. (Beim Glühen zeigt sich oft eine Lichtentwicklung). Die geglühte Zirkonerde ist nur als sehr feines Pulver in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen löslich. Ist sie nicht fein zertheilt, so ist es zweckmäfsiger, sie durch längeres Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufzulösen. Durch Kalihydrat wird die Zirkonerde ebenfalls vollständig gefällt, da aber der dadurch erhaltene Niederschlag immer Kali enthält, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läfst, so thut man gut, ihn in Chlorwasserstoffsäure wieder aufzulösen, und dann die Zirkonerde durch Ammoniak zu fällen.

Die Zirkonerde läfst sich auch auf die Weise abscheiden, dafs man die Auflösung derselben durch Kalihydrat möglichst neutralisirt und dann soviel einer heifs gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali hinzufügt, dafs beim Erkalten eine kleine Menge dieses Salzes auskrystallisirt. Der Niederschlag ist basisch schwefelsaure Zirkonerde, welche etwas Kali enthält; in reinem Wasser ist er ein wenig löslich, weshalb man dem Waschwasser etwas Ammoniak oder Kali zusetzen mufs. Nach dem Auswaschen kann man den Niederschlag mit Kalihydrat kochen, es bleibt Zirkonerdehydrat zurück (Berzelius).

Die Zirkonerde wird bei gewöhnlicher Temperatur aus sauren Auflösungen durch kohlensaure Baryterde nicht vollständig gefällt.

Trennung der Zirkonerde von anderen Substanzen. — In sauren Auflösungen kann man die Zirkonerde durch Schwefelwasserstoff von allen Metallen trennen, die dadurch als Schwefelmetalle gefällt werden.

Da die Zirkonerde bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht ausgeschieden wird, so kann man sie, wie die Titansäure (S. 319), dadurch von den meisten Metallen trennen, namentlich vom Eisen, Mangan, Zink und Kobalt.

Digitized by Google

Auch die Auflöslichkeit der Zirkonerde in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak bei Gegenwart von Schwefelammonium wird sich zur Trennung von vielen Metallen benutzen lassen.

Trennung der Zirkonerde von der Thorerde. — Man fügt zu der etwas sauren Auflösung einen Ueberschufs von Oxalsäure, wodurch die Thorerde gefällt wird, während die Zirkonerde aufgelöst bleibt. Der in Lösungen von Zirkonerdesalzen durch Oxalsäure entstehende Niederschlag löst sich nämlich in einem Ueberschufs von Oxalsäure leicht auf.

Trennung der Zirkonerde von der Titansäure. — Es ist bis jetzt keine Methode bekannt, durch welche sich eine auch nur annähernde Trennung dieser beiden Substanzen bewirken läfst. Schon die Nachweisung der Titansäure und Zirkonerde, wenn sie neben einander vorhanden sind, ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Eine Lösung, die Titansäure und Zirkonerde enthält, zeigt in mancher Beziehung ein eigenthümliches Verhalten, so läfst sich z. B. aus der schwefelsauren Lösung die Titansäure durch Kochen nicht abscheiden.

In einer Auflösung von Titansäure und Zirkonerde läfst sich die Menge der Titansäure vielleicht dadurch bestimmen, dafs man sie durch ein Metall zu Titanoxyd reducirt und dieses maafsanalytisch bestimmt.

Eine zweckmäfsige Methode zur Trennung der Titansäure und der Zirkonerde würde übrigens um so erwünschter sein, als diese beiden Substanzen in mehreren Mineralien zusammen vorkommen.

Trennung der Zirkonerde vom Uran. — Diese Trennung, welche ebenfalls mit Schwierigkeiten verbunden ist, läfst sich dadurch bewirken, dafs man die Zirkonerde aus der neutralen Lösung durch eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt, und den Niederschlag mit einer kalt gesättigten Lösung dieses Salzes auswäscht.

Trennung der Zirkonerde von der Yttererde und den Oxyden des Cers, Didyms und Lanthans. — Sie geschieht am besten durch Oxalsäure. Man neutralisirt die Lösung so weit mit Ammoniak, als dies geschehen kann, ohne dafs ein bleibender Niederschlag entsteht, und setzt dann Oxalsäure im Ueberschufs und oxalsaures Ammoniak hinzu, so dafs die Lösung keine andere freie Säure als Oxalsäure enthält, weil sonst mit der Zirkonerde etwas Yttererde aufgelöst bleiben könnte. Den Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul und oxalsaurer Yttererde filtrirt man nach einiger Zeit und wäscht ihn mit Wasser aus, welches etwas oxalsaures Ammoniak enthält, weil bei Anwendung von reinem Wasser das Waschwasser trübe durch das Filtrum geht. Aus der filtrirten Flüssigkeit kann die Zirkonerde durch Ammoniak gefällt werden.

Man kann auch die Trennung auf die Weise bewirken, dafs man zu der Lösung Weinsteinsäure setzt und darauf Ammoniak im Ueber-

Digitized by Google

schufs. Es scheidet sich weinsteinsaure Yttererde und weinsteinsaures Ceroxydul aus; nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag und wäscht ihn mit einer nicht zu verdünnten Lösung von weinsteinsaurem Ammoniak aus. Aus der weinsteinsäurehaltigen Lösung erhält man die Zirkonerde durch Eindampfen und durch Glühen des Rückstandes, welcher aus reiner Zirkonerde besteht, wenn die Lösung keine anderen feuerbeständigen Substanzen enthielt. Es ist jedoch immer gut, den Rückstand durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufzulösen, wie die auf gleiche Weise erhaltene Titansäure (S. 320), und aus der Lösung die Zirkonerde durch Ammoniak zu fällen.

Trennung der Zirkonerde von der Beryllerde. — Man versetzt die nicht zu stark verdünnte Auflösung der Zirkonerde und Beryllerde mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, während die Zirkonerde ungelöst bleibt. Hierbei mufs man eine Erwärmung und eine zu lange Digestion vermeiden (Th. I, S. 210). Die ausgewaschene Zirkonerde wird zur Entfernung des Kalis in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wieder durch Ammoniak gefällt.

Trennung der Zirkonerde von der Thonerde. — Die Thonerde wird wie die Beryllerde durch einen Ueberschufs einer Lösung von Kalihydrat von der Zirkonerde getrennt. Man erhitzt die mit Kalihydrat versetzte Lösung bis zum Kochen, läfst die ungelöste Zirkonerde sich absetzen, und kocht sie, nachdem man die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen hat, nochmals mit einer neuen Lösung von Kalihydrat, um sicher alle Thonerde aufzulösen.

Trennung der Zirkonerde von der Magnesia, den alkalischen Erden und den Alkalien. — Man fällt die Zirkonerde aus der sauren Lösung durch Ammoniak. Bei Gegenwart von alkalischen Erden oder Magnesia hat man die bei der Trennung der Titansäure von diesen Basen vermittelst Ammoniak angegebenen Vorsichtsmaafsregeln (S. 324) zu beachten.

XLIII. Tantal.

Abscheidung und Bestimmung der Tantalsäure. — Aus einer alkalischen Lösung kann die Tantalsäure durch Schwefelsäure, besonders beim Erhitzen, vollständig gefällt werden. Die ausgeschiedene schwefelsaure Tantalsäure wird nach dem Auswaschen, wodurch sie einen Theil ihrer Schwefelsäure verliert, so lange stark geglüht, bis sich ihr Gewicht nicht mehr vermindert. Um die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu befördern, legt man vor dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf die Tantalsäure.

Digitized by Google

Frisch gefällte Tantalsäure kann in andern Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, wenn auch nur schwierig, aufgelöst werden. Aus dieser sauren Lösung wird die Tantalsäure durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion vollständig ausgeschieden, auch wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, da die Gegenwart von Ammoniaksalzen die Fällung nicht hindert. Durch verdünnte Schwefelsäure kann dagegen die Tantalsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht vollständig abgeschieden werden, die Lösung enthält auch nach längerem Kochen noch eine geringe Menge von Tantalsäure, welche daraus durch Ammoniak gefällt wird.

Trennung der Tantalsäure von Metalloxyden und Erden. — Die Tantalsäure gehört mit der Kieselsäure und den Säuren des Niobs zu den wenigen Oxyden, welche durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht aufgelöst werden, und kann dadurch von fast allen Oxyden, namentlich von den Oxyden des Silbers, Kupfers, Urans, Eisens, Mangans und Cers, von der Thorerde, Yttererde, Beryllerde, Magnesia und Kalkerde getrennt werden. Man erhitzt die fein zertheilte Verbindung in einer Platinschale mit einem grofsen Ueberschufs eines Gemisches aus 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Wenn das Wasser verdampft ist und die Schwefelsäure in dicken Dämpfen entweicht, so läfst man die Schale erkalten, setzt dann vorsichtig unter stetigem Umrühren allmälig wieder etwas Wasser hinzu, und erhitzt von Neuem, was man so oft wiederholt, bis sich keine unzersetzte Substanz mehr bemerken läfst. Dann verdampft man die freie Schwefelsäure fast vollständig und behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser; die Tantalsäure bleibt ungelöst und wird nach dem Auswaschen, wie vorher angegeben ist, geglüht und gewogen.

In den meisten Fällen ist es aber zweckmäfsiger, die Verbindungen der Tantalsäure durch längeres Schmelzen mit der ungefähr sechsfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis zu zersetzen, weil manche derselben durch Erhitzen mit der Schwefelsäure nur wenig angegriffen werden, und weil das Schmelzen sich leichter ausführen läfst und die Zerlegung meistens sicherer bewirkt. Die beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser zurückbleibende Tantalsäure wird wie die durch Schwefelsäure abgeschiedene behandelt. — Von einigen schwachen Basen, z. B. vom Eisenoxyd, läfst sich jedoch die Tantalsäure auf diese Weise nicht vollständig trennen.

Trennung der Tantalsäure von der Zirkonerde und Titansäure. Durch Schmelzen der Verbindungen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit kaltem

Digitized by Google

Wasser erhält man nur einen Theil der Zirkonerde oder Titansäure in Lösung, und man mufs defshalb die ungelöst gebliebene Tantalsäure zu wiederholten Malen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen oder mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzen, bis dadurch aus der Tantalsäure keine Zirkonerde oder Titansäure mehr aufgelöst wird.

Trennung der Tantalsäure vom Zinn. — Wird eine zinnhaltige Verbindung der Tantalsäure durch concentrirte Schwefelsäure oder durch saures schwefelsaures Kali zerlegt, so bleibt fast alles Zinnoxyd mit der Tantalsäure ungelöst zurück. Durch Digeriren dieser Tantalsäure mit Schwefelammonium löst sich nicht alles Zinn auf. Man schmelzt sie einige Zeit mit der sechsfachen Menge eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefel in einem Porcellantiegel, und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus. Die ungelöst gebliebene Tantalsäure enthält etwas Natron, von dem sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali befreit wird. Aus der Auflösung des Schwefelnatriums kann das Schwefelzinn durch Uebersättigen mit einer Säure abgeschieden werden.

Trennung der Tantalsäure vom Quecksilberoxydul. — Das Quecksilberoxydul kann von der Tantalsäure durch starkes Glühen verjagt werden. Zur Bestimmung des Quecksilbers kann man die Verbindung durch Erwärmen mit Salpetersäure zersetzen und nach dem Verdünnen mit Wasser die kleine Menge aufgelöster Tantalsäure durch Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Kochen abscheiden. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber oder besser durch phosphorichte Säure und Chlorwasserstoffsäure Quecksilberchlorür. Der Niederschlag mufs sich beim Glühen verflüchtigen, ohne den geringsten Rückstand von Tantalsäure zu hinterlassen. Die Tantalsäure wird nach dem Trocknen geglüht und gewogen; sie zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung.

Trennung der Tantalsäure vom Silber. — Aufser durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali kann das tantalsaure Silberoxyd auch zweckmäfsig dadurch zersetzt werden, dafs man es in Wasserstoffgas glüht, und aus dem Rückstand das gebildete metallische Silber durch Salpetersäure auflöst.

Trennung der Tantalsäure vom Eisen. — Läfst sich die Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzen, so übergiefst man die Masse, nachdem der gröfste Theil der freien Schwefelsäure durch Verdampfen entfernt ist, mit Wasser, reducirt das Eisenoxyd durch schweflichte Säure zu Eisenoxydul und erhitzt die Flüssigkeit kurze Zeit bis zum Kochen. Die Tantalsäure, welche vollständig abgeschieden wird, enthält kein Eisen.

Widersteht aber die Verbindung der Einwirkung der Schwefelsäure, wie das bei den Tantaliten und den stark geglühten Verbin-

Digitized by Google

dungen der Tantalsäure mit dem Eisenoxyd der Fall ist, und zersetzt man sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, so enthält die beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst bleibende Tantalsäure Eisenoxyd, welches sich durch verdünnte Säuren nicht ausziehen läfst. Man digerirt eine solche Tantalsäure einige Zeit mit Schwefelammonium, wodurch das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt wird, welches durch kochende stark verdünnte Schwefelsäure aufgelöst werden kann.

Trennung der Tantalsäure von der Kalkerde. — Man bewerkstelligt sie durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, was bei kleineren Mengen von Kalkerde, wie sie in einigen Tantaliten vorkommen, leicht gelingt, bei gröfsern Mengen aber wohl ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen erfordern wird.

Trennung der Tantalsäure von der Baryterde. — Man mengt die fein gepulverte tantalsaure Baryterde mit Chlorammonium und glüht das Gemenge in einem Porcellantiegel. Wenn kein Chlorammonium mehr entweicht, so wägt man den Rückstand und wiederholt das Glühen mit Chlorammonium so oft, bis das Gewicht des Rückstands sich nicht mehr verändert. Derselbe besteht dann aus Chlorbaryum und Tantalsäure, welche durch Wasser getrennt werden können.

Wenn die tantalsaure Baryterde nicht geglüht ist, so kann man sie durch Eindampfen mit Salpetersäure zersetzen. Die auf einem Wasserbade getrocknete Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch sich neben der salpetersauren Baryterde etwas Tantalsäure auflöst, welche durch wiederholtes Eindampfen der filtrirten Lösung vollständig abgeschieden werden kann.

Frisch gefällte tantalsaure Baryterde kann auch durch längeres Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium zerlegt werden. Die abgeschiedene Tantalsäure erhitzt man der Sicherheit wegen nach dem Glühen und Wägen mit trocknem Chlorammonium, wodurch sich das Gewicht nicht verändern darf.

Trennung der Tantalsäure von den Alkalien. — Wenn die Verbindung in Wasser vollständig auflöslich ist, was nur bei den neutralen tantalsauren Alkalien der Fall ist (das Kalisalz ist auch in Kalihydrat löslich, das Natronsalz aber in Natronhydrat fast unlöslich), so übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen, wodurch die Tantalsäure frei von Alkalien abgeschieden wird (S. 330). Da die abfiltrirte Lösung bisweilen noch Spuren von Tantalsäure enthält, so ist anzurathen, sie vor dem Eindampfen mit Ammoniak zu übersättigen, um noch etwa vorhandene Tantalsäure zu fällen, obgleich dadurch die Bestimmung der Alkalien beschwer-

Digitized by Google

licher wird. Wenn man das Uebersättigen mit Ammoniak unterläfst, so bleibt beim Auflösen des erhaltenen schwefelsauren Kalis in Wasser oft ein sehr geringer Rückstand von Tantalsäure, deren Menge man von der des schwefelsauren Kalis abzieht.

Man kann auch die klare Auflösung der tantalsauren Alkalien durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium zersetzen, wodurch die Tantalsäure, verbunden mit etwas Ammoniak, abgeschieden wird, während Chlorkalium und Chlornatrium aufgelöst bleiben, und nach dem Eindampfen und Verjagen des überschüssigen Chlorammoniums gewogen werden können.

Zur Zersetzung des tantalsauren Natrons ist diese Methode die beste; aber aus dem tantalsauren Kali scheint sich auf diese Weise die Tantalsäure nicht ganz frei von Kali abzuscheiden.

Die Tantalsäure kann auch aus den klaren Auflösungen der tantalsauren Alkalien durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig abgeschieden werden.

Der grüngelbliche Niederschlag von tantalsaurem Quecksilberoxydul wird mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen und nach dem Trocknen stark geglüht. Es bleibt reine Tantalsäure zurück, welche gewogen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man ein, verjagt den gröfsten Theil des Quecksilbersalzes durch Erhitzen, fügt dann etwas Schwefelsäure hinzu und erhitzt den Rückstand zum lebhaften Glühen. Das zurückbleibende schwefelsaure Alkali wird zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammoniak geglüht, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Mit etwas Wasser befeuchtet darf das schwefelsaure Alkali Lackmuspapier nicht röthen.

Löst sich aber das tantalsaure Alkali nicht vollständig klar in Wasser, wie dies bei den sauren tantalsauren Alkalien der Fall ist (die neutralen Salze zerfallen beim Glühen in saure Salze und in Alkalihydrat, und lösen sich dann ebenfalls nicht mehr klar in Wasser auf), so kann die Zersetzung nach keiner der angeführten Methoden vollständig bewirkt werden, die ausgeschiedene Tantalsäure enthält dann immer Alkali. Selbst wenn man die trübe Lösung der sauren tantalsauren Alkalien mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure eindampft, und den Rückstand längere Zeit bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt, so kann man nicht sicher sein, dafs die Zersetzung vollständig erfolgt ist. Man mufs die Verbindung längere Zeit mit der acht- bis zehnfachen Menge sauren schwefelsauren Ammoniaks schmelzen, bis sie sich vollständig darin aufgelöst hat. Das Schmelzen geschieht zweckmäfsig in einem langhalsigen Kolben von sehr schwer schmelzbarem Glase; man kann darin gut beobachten, ob die

Digitized by Google

Tantalsäure völlig gelöst ist, und es verflüchtigt sich nur sehr wenig Schwefelsäure. Durch das Schmelzen, welches bei dunkler Rothglühhitze stattfindet, wird der Kolben fast gar nicht angegriffen. Die geschmolzene Masse giebt, wenn die gehörige Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak angewendet ist, mit Wasser eine klare Lösung, welche die Tantalsäure erst beim Erhitzen fallen läfst. Da eine geringe Menge derselben aufgelöst bleiben kann, so ist es gut, die filtrirte Lösung mit Ammoniak zu übersättigen, wodurch die noch etwa gelöste Tantalsäure ausgeschieden wird.

Wenn indessen das tantalsaure Alkali einer sehr starken Hitze ausgesetzt gewesen ist, so löst es sich nicht vollständig beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak auf, und wird dann auch nicht vollständig zersetzt. Man mufs in diesem Fall, nachdem die geschmolzene Masse in Wasser gelöst ist, die Lösung von der geringen Menge des ungelösten Salzes abgiefsen, und dieses nochmals mit saurem schwefelsaurem Ammoniak schmelzen. Wenn auch dann nicht Alles gelöst wird, so bestimmt man in dem Rückstand nach dem Wägen die Menge der Tantalsäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, und berechnet die Menge des in dem Rückstand enthaltenen Alkalis aus dem Verlust.

Die Zersetzung der tantalsauren Alkalien durch Glühen mit Chlorammonium gelingt nur bei dem neutralen tantalsauren Natron, und auch nur dann, wenn dieses vorher nicht über 100° erhitzt war. In allen andern Fällen bleibt nach der Verflüchtigung des Chlorammoniums ein saures tantalsaures Alkali zurück, welches der weitern Zersetzung durch Chlorammonium widersteht.

Analyse der Tantalite und Yttrotantalite. — Die Tantalite enthalten neben Tantalsäure Eisenoxydul und Manganoxydul, so wie wechselnde Mengen von Zinnoxyd und Wolframsäure, und oft Spuren von Kupferoxyd und Kalkerde. In einigen Tantaliten hat sich auch Zirkonerde gefunden. In den Yttrotantaliten kommen neben Tantalsäure, Yttererde, Uranoxyd, Eisenoxydul und Kalkerde geringe Menge von Wolframsäure, Magnesia, Kupferoxyd, Ceroxydul und Zinnoxyd vor. Durch Säuren wird auch der fein geschlämmte Tantalit nur sehr wenig angegriffen; selbst durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen derselben läfst er sich nicht zersetzen. Nur Spuren von Eisenoxyd werden durch die Schwefelsäure ausgezogen. Der Yttrotantalit wird zwar beim Erhitzen mit Schwefelsäure stärker angegriffen, aber auch nicht vollständig zersetzt.

Die beste Methode, diese Mineralien zu zersetzen, ist die vermittelst sauren schwefelsauren Kalis, welche Berzelius zuerst empfoh-

len hat. Das fein geschlämmte Pulver wird mit der achtfachen Menge des Salzes*) in einem geräumigen Platintiegel so lange geschmolzen, bis am Boden des Tiegels kein unaufgeschlossenes Pulver mehr zu bemerken ist und sich Alles in dem schmelzenden Salze ganz aufgelöst hat. Die geschmolzene Masse wird wiederholt mit Wasser in einer Platinschale ausgekocht, und die ungelöst gebliebene Tantalsäure filtrirt und ausgewaschen. Sie enthält noch beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, so wie Zinnoxyd und Wolframsäure, wenn diese vorhanden sind. Man schmelzt sie mit der sechsfachen Menge eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefel in einem bedeckten Porcellantiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und wäscht den Rückstand mit sehr verdünntem Schwefelammonium aus. Aus der Auflösung fällt man durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelzinn und Schwefelwolfram, welche man längere Zeit beim Zutritt der Luft glüht und nach dem Wägen so behandelt, wie es weiter unten im Abschnitt Wolfram gezeigt ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man ein und glüht die trockne Masse, um zu sehen, ob noch geringe Spuren von Wolframsäure darin vorhanden sind, was indessen selten der Fall ist. Die so vom Zinn und Wolfram befreite Tantalsäure ist durch Schwefeleisen schwarz gefärbt; man übergiefst sie mit stark verdünnter kochender Schwefelsäure, wäscht das gelöste Eisen aus, und schmelzt sie wieder mit saurem schwefelsaurem Kali, um das Natron zu entfernen.

Wenn man die Tantalsäure gewogen hat, so ist es, nachdem man durch qualitative Versuche die Gewifsheit erlangt hat, dafs die gefundene Säure wirklich Tantalsäure und nicht eine ähnliche Säure ist, nothwendig, sich von der Reinheit der Säure zu überzeugen. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man die Tantalsäure in Tantalchlorid auf die Weise verwandelt, wie es im ersten Theile dieses Werkes beschrieben ist. Wenn man die Tantalsäure nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, sondern durch Digeriren mit Schwefelammonium gereinigt hat, so wird das erhaltene Chlorid gewöhnlich geringe Spuren von Wolframchlorid zeigen. Man wird bisweilen auch neben dem Tantalchlorid sehr kleine Mengen von Zinnchlorid (und Titanchlorid) erhalten, welche sich durch den flüssigen Aggregatzustand und durch die Eigenschaft auszeichnen, bei Berührung mit der Luft stark zu rauchen. Ein sehr kleiner Gehalt an Zinnoxyd kann auch durch das Löthrohr entdeckt werden.

Sollte Zirkonerde in dem Minerale enthalten sein, so ist diese

*) Das saure schwefelsaure Kali bereitet man sich am besten dadurch, dafs man neutrales schwefelsaures Kali mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure so lange schmelzt, bis die Masse bei anfangender Rothglühhitze ruhig fliefst.

Digitized by Google

durch das erste Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht vollständig aufgelöst worden und wird wohl am besten vor dem Schmelzen der Tantalsäure mit kohlensaurem Natron und Schwefel daraus, wie (S. 331) angegeben ist, entfernt.

Die von der zuerst abgeschiedenen unreinen Tantalsäure abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch gewöhnlich ein hellbrauner Niederschlag entsteht, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porcellantiegel geglüht wird. Den unbedeutenden Rückstand befeuchtet man mit Salpetersäure und wägt ihn nach nochmaligem Glühen. Er besteht aus Kupferoxyd und Bleioxyd. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, zu welcher man die Schwefelsäure, wodurch das Schwefeleisen aus der Tantalsäure aufgelöst ist, hinzufügen kann, verjagt man den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen, und oxydirt das in der Lösung enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd. Das weitere Verfahren ist nun, je nachdem man einen Tantalit oder einen Yttrotantalit untersucht, ein verschiedenes.

Hat man einen Tantalit auf die beschriebene Weise behandelt, so enthält die Lösung aufser Eisenoxyd und Manganoxydul nur noch mehr oder weniger Kalkerde. Man neutralisirt die Lösung so weit es eben möglich ist, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erhalten, mit kohlensaurem Natron, und erhitzt nach Zusatz von essigsaurem Natron zum Kochen, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird. Nach Zusatz von Chlorwasser zu der filtrirten Lösung scheidet sich beim Kochen das Mangan ab, und aus der getrennten Flüssigkeit wird nach Uebersättigung mit Ammoniak die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag des Mangans enthält aber gewöhnlich eine sehr geringe Menge Kalkerde, welche man aus der Auflösung desselben durch Schwefelsäure und Alkohol abscheiden kann (S. 91).

Enthält der Tantalit Zirkonerde, so ist die Menge derselben, welche sich beim ersten Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgelöst hat, mit dem Eisenoxyd gemeinschaftlich gefällt. Man reducirt dasselbe nach dem Wägen durch starkes Glühen in Wasserstoffgas, und zieht aus dem Rückstand das metallische Eisen durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aus; die Zirkonerde bleibt ungelöst.

Bei der Analyse des Yttrotantalits behandelt man die Lösung, in welcher man das Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt hat, und welche aufser Eisenoxyd noch Uranoxyd, Yttererde, Ceroxyd, Kalkerde, Magnesia und oft auch Manganoxydul enthält, zweckmäfsig auf folgende Weise. Man neutralisirt den gröfsten Theil der freien Säure durch kohlensaures Natron, setzt dann eine hinreichende Menge von essigsaurem Natron hinzu, so dafs die Lösung nur noch freie Essigsäure enthält, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Yttererde, die Kalkerde und das Ceroxydul. Nach 12 bis 24 Stunden filtrirt man, wäscht den

Digitized by Google

Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Ammoniak aus und glüht denselben nach dem Trocknen, um die Oxalsäure zu zerstören. Den Rückstand, bestehend aus Yttererde, Ceroxyd und Kalkerde, löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt durch kohlensäurefreies Ammoniak in nur geringem Ueberschufs die Yttererde und das Ceroxyd, welche nach dem Auflösen in möglichst wenig Schwefelsäure durch schwefelsaures Kali getrennt werden (S. 68). Aus der abfiltrirten Lösung wird die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt. Die von der Yttererde, Kalkerde und dem Ceroxyd befreite Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt, wodurch Schwefeleisen und Schwefelmangan ausgeschieden werden, welche man nach dem Filtriren und Auswaschen auf die gewöhnliche Weise trennt. Die abfiltrirte Lösung dampft man ein, zerstört die essigsauren und oxalsauren Salze durch Glühen und trennt in dem Rückstand das Uranoxyd von der Magnesia auf die (S. 171) angegebene Weise.

Schmelzt man fein geschlämmten Tantalit mit kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zusammen, so löst Wasser aus der geschmolzenen Masse tantalsaures Kali und grünes mangansaures Kali auf, und es bleibt vorzüglich Eisenoxyd und viel saures tantalsaures Kali ungelöst zurück. Die grüne Auflösung, die sich nicht gut vom Ungelösten durch Filtriren trennen läfst (zum Auswaschen mufs man eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali anwenden, weil bei Anwendung von reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durch das Filtrum geht), wird mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure gekocht, wodurch reine Tantalsäure abgeschieden wird. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, aber die dadurch abgeschiedene Tantalsäure mufs noch auf die vorher angegebene Weise gereinigt werden. Die von der Tantalsäure getrennten Flüssigkeiten können auf die beschriebene Weise untersucht werden.

Wird der Tantalit mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so bildet sich nur wenig grünes mangansaures Natron und beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich zuerst fast nur kohlensaures Natron auf und erst später nach Entfernung desselben tantalsaures Natron. Das Ungelöste enthält jedoch viel saures tantalsaures Natron. Die Auflösung und der Rückstand können ebenfalls durch Schwefelsäure zersetzt werden.

Durch Schmelzen des Tantalits mit Kalihydrat in einem Silbertiegel und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man die Tantalsäure vollständig in Auflösung, aber auch diese Methode der Zersetzung des Tantalits ist schon wegen der Anwendung des Silbertiegels nicht besonders zu empfehlen.

Digitized by Google

XLIV. Niob.

Abscheidung und Bestimmung der Unterniobsäure. — Von den Verbindungen des Niobs sind die der Unterniobsäure die wichtigsten, da nur diese in der Natur vorkommen. Aus alkalischen Lösungen wird die Unterniobsäure, wie die Tantalsäure, durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, mit welcher sie eine unlösliche Verbindung bildet. Um eine vollständige Fällung zu erreichen, vermeidet man einen unnöthigen Ueberschufs von Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit vielem Wasser und kocht einige Zeit. Es bleiben nur selten und in geringerem Maafse, als dies bei der Tantalsäure der Fall ist, unbedeutende Spuren aufgelöst, welche dann durch Ammoniak vollständig abgeschieden werden können. Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht, zweckmäfsig unter Zusatz von einigen Stückchen kohlensauren Ammoniaks, bis alle Schwefelsäure ausgetrieben ist, und das Gewicht constant bleibt.

Auch durch Chlorwasserstoffsäure wird die Unterniobsäure aus alkalischen Lösungen gefällt, und zwar auch bei einem Ueberschufs derselben fast vollständig, wenn sie nicht damit gekocht wird. Kocht man aber die gefällte Unterniobsäure mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, so kann sie sich beim Hinzufügen von Wasser auflösen. Aus dieser Lösung wird sie vollständig durch Ammoniak gefällt. Salpetersäure fällt die Unterniobsäure ebenfalls aus alkalischen Lösungen, ohne indessen beim Kochen etwas aufzulösen.

Trennung der Unterniobsäure von der Tantalsäure. — Beide Verbindungen sind bis jetzt noch nicht gemeinschaftlich gefunden worden. Ihre Trennung ist jedenfalls mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden.

Die einzige Methode der Trennung, welche doch auch nur annähernd genaue Resultate giebt, ist folgende: Beide Säuren (wenn sie gemeinschaftlich in der Natur vorkommen sollten, so werden sie bei der Untersuchung gemeinschaftlich abgeschieden) müssen zuerst mit Natronhydrat in einem Silbertiegel geschmolzen werden, um sie in Natronsalze zu verwandeln. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und die Lösung von dem Ungelösten abgegossen. Dieses löst sich, nach Entfernung des überschüssigen Natrons vollständig in heifsem Wasser auf. Zur erkalteten Lösung wird so viel von der zuerst abgegossenen Mutterlauge hinzugefügt, dafs dadurch noch keine Abscheidung des Natronsalzes entsteht: man leitet sodann durch die Lösung Kohlensäuregas. Obgleich aus alkalischen Lösungen die Tantalsäure weit früher als die Unterniobsäure gefällt wird, so werden jedoch aus dieser gemeinschaftlichen Lösung beide Säuren gleichzeitig als saure Salze gefällt, und zwar ganz vollständig, so dafs

in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Uebersättigung mit Schwefelsäure keine Trübung oder Opalisirung entsteht. Den Niederschlag kocht man in noch feuchtem Zustande in einer Platinschale zuerst mit einer verdünnten Lösung von Natronhydrat (wozu man einen Theil der erhaltenen Mutterlauge nehmen kann), giefst die Lösung ab, und kocht dann das Ungelöste mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron so oft, bis die filtrirte Flüssigkeit durch Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag, und kaum noch eine Opalisirung zeigt. Es wird hierdurch das saure unterniobsaure Natron aufgelöst, während das saure tantalsaure Natron ungelöst bleibt. Nach dem Auswaschen mufs letzteres mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden, um es von dem Natron zu befreien. Aus den filtrirten Lösungen wird durch Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure und durch Kochen die Unterniobsäure gefällt.

Diese Methode der Trennung hat sich als die einzig anwendbare bewährt. Wenn man das Gemenge von Tantalsäure und von Unterniobsäure auf die so eben beschriebene Weise mit Natronhydrat behandelt, und aus der geschmolzenen Masse eine Auflösung der Natronsalze beider Säuren bereitet, so kann die Trennung nicht dadurch bewirkt werden, dafs man zu der Lösung nur so viel von einer Auflösung von kohlensaurem Natron hinzufügt, dafs durch dieselbe noch keine Ausscheidung der Natronsalze der metallischen Säuren sich zeigt, und dann Chlorammonium hinzufügt. Es fällt dadurch zwar zuerst Tantalsäure (als saures Salz verbunden mit Natron und Ammoniumoxyd) und später, besonders nach einem neuen Zusetzen von Chlorammonium, Unterniobsäure. Es ist indessen nicht möglich zu bestimmen, wann die Tantalsäure vollständig gefällt ist, und die Unterniobsäure noch nicht angefangen hat, gefällt zu werden.

Trennung der Unterniobsäure von der Titansäure und der Zirkonerde. — In mehreren Mineralien kommt die Unterniobsäure gemeinschaftlich mit Titansäure oder Zirkonerde vor. Die Trennung kann auf dieselbe Weise, wie die der Tantalsäure (S. 331) durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali bewirkt werden. Es löst sich jedoch beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit kaltem Wasser mit der Titansäure und der Zirkonerde etwas Unterniobsäure auf, die später mit der Titansäure oder Zirkonerde gefällt wird. Die Menge derselben ist aber so unbedeutend, dafs man mit den erhaltenen Resultaten zufrieden sein kann.

Da die Unterniobsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser aufgelöst wird, die Titansäure und Zirkonerde aber hierbei ungelöst zurückbleiben, so kann man auch die Trennung auf diese Weise ausführen. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen der Titansäure oder Zirkonerde mit

Digitized by Google

Kali erhitzt man, ohne sie vorher zu glühen, mit concentrirter Schwefelsäure (S. 315), verdampft den Ueberschufs derselben fast vollständig und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser. Bleibt hierbei eine geringe Menge von Unterniobsäure, welche durch das Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser nicht aufgelöst worden war, ungelöst zurück, so löst sich diese, wenn sie rein ist, nach dem Auswaschen in einer Auflösung von Kalihydrat leicht und vollständig auf.

Hat man Unterniobsäure durch Schwefelsäure ausgeschieden, so kann man sie nach dem Auswaschen in noch feuchtem Zustande durch gelindes Erwärmen mit einer Auflösung von Kalihydrat auflösen, was sehr leicht geschieht, und sie dadurch von etwa mitgefällter Titansäure oder Zirkonerde trennen.

Trennung der Unterniobsäure vom Zinnoxyd. — Die Unterniobsäure wird wie die Tantalsäure bei einer Analyse gemeinschaftlich mit dem Zinnoxyd abgeschieden und auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel (S. 332) von demselben getrennt. In dem Schwefelnatrium löst sich indessen auch eine geringe Menge von Unterniobsäure auf, welche beim Uebersättigen der Lösung mit Schwefelsäure vollständig mit dem Schwefelzinn abgeschieden wird, wenn man einige Zeit kocht. Reducirt man nach dem Wägen das Zinnoxyd durch Erhitzen in Wasserstoffgas und löst das metallische Zinn in Chlorwasserstoffsäure auf, so bleibt die Unterniobsäure ungelöst.

Trennung der Unterniobsäure von Metalloxyden und Erden. — Die Trennung kann ganz auf dieselbe Weise, wie es bei der Tantalsäure angeführt ist, durch Schwefelsäure oder durch saures schwefelsaures Kali bewerkstelligt werden. In der von der Unterniobsäure abfiltrirten Flüssigkeit sind gewöhnlich noch kleine Mengen Unterniobsäure enthalten, welche sich in den meisten Fällen nach annähernder Neutralisation der Lösung vermittelst Kali oder Ammoniak durch Kochen abscheiden lassen. Hat man aus einer eisenhaltigen Verbindung die Unterniobsäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali abgeschieden, so enthält sie noch Eisenoxyd, welches sich auch durch verdünnte Säuren nicht auswaschen läfst. Man kann sie nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium digeriren, oder, wenn sie auch Zinnoxyd oder Wolframsäure enthält, mit Schwefel und kohlensaurem Natron schmelzen. Das Eisenoxyd verwandelt sich dadurch in Schwefeleisen, welches man am besten durch sehr verdünnte kochende Schwefelsäure auflöst. Nimmt man hierzu Chlorwasserstoffsäure, so löst sich mit dem Eisen auch etwas Unterniobsäure auf, welches bei Anwendung von Schwefelsäure weniger zu befürchten ist.

Auch durch Schmelzen mit der ungefähr fünffachen Menge von

Digitized by Google

kohlensaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser läfst sich die Trennung in vielen Fällen bewirken. Man mufs dann aber nicht unterlassen, den in Wasser ungelöst gebliebenen und ausgewaschenen Rückstand mit Schwefelsäure zu erhitzen, den Ueberschufs derselben fast vollständig zu verdampfen und die Masse mit Wasser zu behandeln, wobei die durch das Schmelzen mit kohlensaurem Kali etwa nicht ausgezogene Unterniobsäure ungelöst zurückbleibt.

Trennung der Unterniobsäure von den Alkalien. — Ist die Verbindung in Wasser löslich, so kann aus der Auflösung die Unterniobsäure durch Schwefelsäure oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul, wie dies bei der Tantalsäure angegeben ist (S. 334), abgeschieden werden.

Ob die unterniobsauren Alkalien so vollständig durch Chlorammonium zerlegt werden können, wie das tantalsaure Natron (S. 334), ist noch nicht gehörig untersucht worden.

Die geglühten und die sauren unterniobsauren Alkalien lassen sich weit besser, als die entsprechenden tantalsauren, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerlegen. Auch nach sehr starkem Glühen widerstehen sie nicht der Einwirkung des schmelzenden sauren schwefelsauren Ammoniaks, so dafs man nicht gezwungen ist, sie mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen, wie dies bei tantalsauren Alkalien der Fall ist.

Abscheidung der Unterniobsäure aus den in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien. — Diese Mineralien widerstehen der Einwirkung der Säuren nicht in dem Grade, wie die tantalhaltigen (S. 335), und mehrere derselben, wie der Tyrit und der Euxenit, lassen sich durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzen.

Man erhitzt die sehr fein gepulverte oder auch geschlämmte Substanz in einer Platinschale längere Zeit mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, die man von Zeit zu Zeit nach vorherigem Erkalten vorsichtig mit etwas Wasser vermischt. Läfst sich kein unzersetztes Pulver mehr wahrnehmen, und ist die ausgeschiedene Unterniobsäure weifs geworden, so entfernt man den gröfsten Theil der freien Schwefelsäure durch Abdampfen, behandelt den Rückstand mit wenigem Wasser, um die gebildeten Schwefelsäure-Salze aufzulösen, und scheidet nach Zusatz von vielem Wasser die Unterniobsäure durch Kochen vollständig ab. Zweckmäfsig reducirt man vor dem Verdünnen das Eisenoxyd durch einen Ueberschufs von schweflichter Säure, weil sich sonst mit der Unterniobsäure etwas Eisenoxyd abscheiden könnte. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird die Unterniobsäure geglüht (S. 339) und gewogen, und dann, wie unten angegeben ist, weiter untersucht.

Digitized by Google

Läfst sich auf diese Weise durch Schwefelsäure keine vollständige Zersetzung erreichen, wie dies beim Columbit und auch beim Samarskit der Fall ist, so kann das Mineral nach dem (S. 336) angegebenen Verfahren durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zerlegt werden. Eben so zweckmäfsig ist es aber, in diesem Falle die Zersetzung des Minerals und die Abscheidung der Unterniobsäure auf die S. 341 angegebene Weise durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zu bewirken. Löst sich mit dem unterniobsauren Kali etwas mangansaures Kali auf, so kann man dieses durch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff zersetzen; etwa aufgelöstes Uranoxyd läfst sich durch Zusatz von Kalihydrat abscheiden. Durch Filtriren dieser Flüssigkeit erhält man gewöhnlich keine klare Lösung, und man ist dann gezwungen, die suspendirten Oxyde vor dem Abgiefsen der Lösung sich vollständig absetzen zu lassen, was aber etwas lange dauert. Dieses Uebelstandes wegen empfiehlt es sich häufig, auf folgende Weise zu verfahren. Man übersättigt die alkalische Lösung, ohne die ungelösten Oxyde vorher abzufiltriren, mit Schwefelsäure, setzt schweflichte Säure im Ueberschufs hinzu, um vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, und kocht einige Zeit, bis die ausgeschiedene Unterniobsäure weifs geworden ist. Wenn man hierbei einen unnöthigen Ueberschufs von Schwefelsäure vermeidet, die Lösung zuletzt stark verdünnt und noch einige Zeit kocht, so scheidet sich die Unterniobsäure vollständig ab. Nach dem Filtriren und Auswaschen nimmt man den noch feuchten Niederschlag vom Filtrum (was mit Hülfe einer weichen Federfahne und einer Spritzflasche fast vollständig gelingt, ohne dafs man das Filtrum, auf welches man später wieder die Unterniobsäure bringt, aus dem Trichter zu nehmen braucht), und erwärmt ihn mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, wodurch die Unterniobsäure leicht gelöst wird. Bleibt hierbei ein Rückstand, so kann dieser namentlich aus Titansäure und Zirkonerde bestehen, aber auch andere durch das Behandeln mit Schwefelsäure nicht aufgelöste Oxyde, wie auch etwa bei dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali unzersetzt gebliebenes Mineral enthalten. Man behandelt ihn noch feucht mit concentrirter Schwefelsäure und scheidet etwa vorhandene Unterniobsäure ab (S. 342), welche man ebenfalls in etwas Kalihydrat auflöst. Aus der alkalischen Lösung wird die Unterniobsäure wieder durch Schwefelsäure gefällt (S. 338). Die so erhaltene Unterniobsäure, wie auch die durch Zersetzung des Minerals vermittelst Schwefelsäure oder sauren schwefelsauren Kalis abgeschiedene, kann noch Zinnoxyd und Wolframsäure enthalten, und wird dann nach dem Wägen mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen (S. 336).

Wenn das untersuchte Mineral Kieselsäure enthält, so wird auch diese mit der Unterniobsäure gemeinschaftlich abgeschieden und mufs

auf eine später beim Kiesel angegebene Weise davon getrennt werden. Wie schon früher bemerkt ist, läfst sich die Titansäure und auch die Zirkonerde nicht gut durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali von der Unterniobsäure trennen; es ist daher anzurathen, eine auf solche Weise direct aus dem Minerale abgeschiedene Unterniobsäure später noch mit kohlensaurem Kali zu schmelzen, um zu sehen, ob sich die geschmolzene Masse vollständig in Wasser auflöst.

Enthält das Mineral Alkalien, oder will man es darauf untersuchen, so wird man sich, wenn die Zersetzung durch Erhitzen mit Schwefelsäure und auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak nicht gut gelingt, einer der später bei der Analyse der Silicate angegebenen Methoden bedienen können.

Die auf eine der angegebenen Weisen erhaltene Lösung der mit der Unterniobsäure verbunden gewesenen Basen, kann in sehr vielen Fällen zweckmäfsig so behandelt werden, wie es bei der Analyse des Yttrotantalits angegeben ist (S. 337).

Bestimmung der Niobsäure. — Die Niobsäure ist bis jetzt noch nicht in Verbindungen angetroffen worden, welche sich in der Natur finden. Sie kann nur durch Zersetzung des Niobchlorids vermittelst Wassers dargestellt werden.

Sie hat sehr viel Aehnlichkeit theils mit der Tantalsäure, theils mit der Unterniobsäure, namentlich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelsäure. Sie wird deshalb aus ihren Verbindungen auf eine ähnliche Weise abgeschieden, wie diese beiden Säuren, so dafs es nicht nöthig ist, hier ausführlich von der Trennung der Niobsäure von den Basen zu berichten. Die Eigenschaften der Niobsäure sind im ersten Theile dieses Werkes aufgeführt.

Es mögen daher hier nur wenige Bemerkungen genügen, welche sich auf die Umwandlung der Niobsäure in Unterniobsäure beziehen.

Wenn man niobsaure Verbindungen zersetzt, sei es durch Schwefelsäure oder auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, so erleidet die Niobsäure keine Veränderung. Wird indessen eine niobsaure Verbindung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak zersetzt, so erleidet die Niobsäure eine theilweise Reduction zu Unterniobsäure, und man erhält deshalb einen kleinen Gewichtsverlust. Aber auch durch wiederholtes Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak ist es nicht gut möglich, die Niobsäure vollständig in Unterniobsäure zu verwandeln.

Durch Glühen der Niobsäure mit oxalsaurem Ammoniak findet nur eine sehr geringe Reduction zu Unterniobsäure statt; eine noch geringere durch wiederholtes Glühen mit Chlorammonium, wobei etwas Niobsäure verflüchtigt werden kann. Glühen mit kohlensaurem Am-

Digitized by Google

moniak und mit Quecksilbercyanid erzeugt keine Veränderung und keine Reduction.

XLV. Wolfram.

Bestimmung und Abscheidung der Wolframsäure. — Wenn in einer Auflösung aufser Wolframsäure keine feuerbeständigen Basen vorhanden sind, so braucht dieselbe blofs bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure zu bestimmen. Es geschieht dies namentlich, wenn die Wolframsäure in Ammoniak aufgelöst worden ist. Die Wolframsäure bleibt nach dem Glühen von gelber Farbe zurück. Da sie feuerbeständig ist, so ist beim Glühen kein Verlust zu befürchten. Erscheint die Wolframsäure nach starkem Glühen beim Zutritt der Luft grünlich, so ist sie nicht vollkommen rein, sondern enthält kleine Antheile anderer Substanzen. Oft rührt die grünliche Farbe von eingemengtem Wolframoxyd her, das sich beim Glühen der Säure, wenn sie kleine Mengen von organischen Substanzen enthielt, durch Reduction gebildet hatte. In diesem Falle verschwindet durch längeres Glühen beim Zutritt der Luft die grüne Farbe, besonders wenn man die Wolframsäure vorher mit Salpetersäure befeuchtet hat. Durch Glühen können Ammoniak und alle flüchtigen Säuren, auch Schwefelsäure, von der Wolframsäure verjagt werden. Um jedoch die Schwefelsäure vollständig zu verjagen, ist es nothwendig, beim Glühen der Säure ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf die Wolframsäure zu legen, darauf aber das Ganze stark beim Zutritt der Luft zu erhitzen.

Enthält die Auflösung neben Wolframsäure noch andere feuerbeständige Substanzen, namentlich Alkalien, so kann die Abscheidung der Wolframsäure nach einer der folgenden drei Methoden bewirkt werden.

Man übersättigt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, dampft sie auf einem Wasserbade zur Trockne ein, und erhitzt den Rückstand einige Zeit in einem Luftbade bis 120°. Die völlig ausgetrocknete Masse übergiefst man wieder mit Chlorwasserstoffsäure, zerdrückt die Klümpchen mit einem Glasstabe, und wiederholt das vollständige Eintrocknen und Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure mehrere Male. Die Wolframsäure ist dann ganz abgeschieden und kann durch Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von den darin löslichen Substanzen getrennt werden. Wendet man zum Auswaschen reines Wasser an, so erhält man sehr leicht ein trübes Filtrat. Die getrocknete Wolframsäure nimmt man möglichst vom Filtrum herunter, verbrennt dieses für sich, behandelt die Filterasche mit einem Tropfen Salpeter-

Digitized by Google

säure, fügt die übrige Wolframsäure hinzu und wägt nach starkem Glühen.

Nach der zweiten Methode, welche indessen nur dann anzuwenden ist, wenn neben der Wolframsäure nur noch Alkalien vorhanden sind, versetzt man die Auflösung der Wolframsäure mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure, dampft sie auf einem Wasserbade ein und verjagt den Ueberschufs der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur. Erhitzt man, um die Verjagung der Schwefelsäure zu beschleunigen, zu stark, so kann die ausgeschiedene Wolframsäure wieder einen Theil der Schwefelsäure austreiben. Das Auswaschen der Wolframsäure bewirkt man am besten mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat, und behandelt sie dann, wie oben angegeben ist.

Die dritte Methode, welche zuerst von Berzelius empfohlen ist, giebt die genauesten Resultate, ist in ihrer Ausführung aber weniger bequem, als die schon beschriebenen, und vorzüglich nur zur Trennung der Wolframsäure von den Alkalien anzuwenden. Man neutralisirt die Lösung der Wolframsäure, wenn sie alkalisch ist, vorsichtig mit Salpetersäure, so dafs sie nach Vertreibung etwa vorhandener Kohlensäure noch äufserst schwach das Lackmuspapier röthet, und setzt dann so lange eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf fügt man vorsichtig einige Tropfen Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag anfängt sich zu bräunen. Vertreibt man vorhandene Kohlensäure nicht vor dem Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so wird der Niederschlag, der immer schon sehr bedeutend an sich ist, unnützer Weise durch eine oft beträchtliche Menge von kohlensaurem Quecksilberoxydul vermehrt. Den Niederschlag läfst man sich absetzen, filtrirt ihn und wäscht ihn mit Wasser aus, zu welchem man eine kleine Menge von der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugefügt hat. Wäscht man ihn mit reinem Wasser aus, so geht dieses etwas milchicht durchs Filtrum. Der getrocknete Niederschlag wird vorsichtig stark geglüht (es entweichen hierbei giftige Quecksilberdämpfe), bis sich das Gewicht nicht mehr ändert; es bleibt reine Wolframsäure zurück. Das Glühen kann ohne Nachtheil in einem Platintiegel geschehen.

Man mufs aber bei Anwendung einer der drei Methoden nie versäumen, die von der Wolframsäure abfiltrirte Flüssigkeit später noch auf einen Gehalt an Wolframsäure zu untersuchen.

Es gelingt dagegen nicht, die Wolframsäure aus einer Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch sein, auf die Weise zu scheiden, dafs man zu derselben einen Ueberschufs von Schwefelammonium setzt, worin das entstehende Schwefelwolfram sich auflöst, und alsdann diese Auflösung mit einer verdünnten Säure übersättigt. Es wird zwar ein

Digitized by Google

grofser Theil des Wolframs als Schwefelwolfram mit gelbbräunlicher Farbe gefällt, aber es ist unmöglich, ungeachtet aller angewandten Vorsicht, alles Wolfram aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Das ausgeschiedene Schwefelwolfram verwandelt sich übrigens nach dem Trocknen durch Glühen beim Zutritt der Luft sehr leicht in reine Wolframsäure. — Vollständiger kann man zwar das Schwefelwolfram aus einer Auflösung von Schwefelkalium durch eine verdünnte Säure fällen, doch auch in diesem Falle ist man nie sicher, dafs die ganze Menge des Wolframs ausgeschieden ist; denn gewöhnlich ist in der vom Schwefelwolfram getrennten sauren Flüssigkeit eine noch bedeutende Menge von Wolframsäure enthalten.

Es gelingt auch nicht, die Wolframsäure in ihren Verbindungen, namentlich mit den Alkalien, durch Glühen mit Chlorammonium vollständig in stickstoffhaltiges Wolframoxyd zu verwandeln, das in Wasser unauflöslich ist, und sich auf nassem Wege nicht mit Alkalien verbindet. Denn nicht die ganze Menge der Wolframsäure wird durch Chlorammonium in dieses Oxyd, so wie auch das Alkali nicht vollständig in Chlormetall verwandelt. Behandelt man daher die geglühte Masse mit Wasser, so hinterläfst dieses zwar viel schwarzes stickstoffhaltiges Wolframoxyd ungelöst, aber mit dem alkalischen Chlormetall löst sich immer wolframsaures Alkali auf.

Trennung der Wolframsäure von Metalloxyden. — Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure oder des Wolframoxyds mit Oxyden durch Säuren nicht leicht vollständig zersetzen (wie dies z. B. bei der in der Natur unter dem Namen Wolfram vorkommenden Verbindung der Fall ist, in welchem die Wolframsäure mit Eisen- und Manganoxydul verbunden ist), so schmelzt man sie fein gepulvert in einem Platintiegel mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali-Natron. Die Zersetzung geschieht ohne Schwierigkeiten. Es ist nicht nöthig, wie man vorgeschlagen hat, das kohlensaure Alkali mit salpetersaurem zu mengen. Die Analyse wird dadurch, besonders wenn die Menge des angewandten salpetersauren Alkalis nicht sehr gering ist, erschwert, weil sich dann viel mangansaures Alkali bildet, und die Mangansäure aus der alkalischen Lösung durch Reduction abgeschieden werden mufs. Wendet man aber nur kohlensaures Alkali an, so bildet sich bei einem vorwiegenden Eisengehalt gewöhnlich kein mangansaures Alkali. — Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches wolframsaures und kohlensaures Alkali auflöst, und die Oxyde, welche mit der Wolframsäure verbunden waren, vollständig ungelöst zurückläfst, wenn diese in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind. Nach dem Auswaschen löst man dieselben in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und bestimmt die Mengen der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Digitized by Google

Die Wolframsäure selbst kann dann durch den Verlust bestimmt werden. Will man aber ihre Menge unmittelbar finden, so scheidet man die Wolframsäure aus der alkalischen Lösung nach einer der drei oben beschriebenen Methoden ab. Am besten wählt man in diesem Falle die vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure verbunden war, in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali nicht vollkommen unlöslich, so werden die meisten derselben als Schwefelmetalle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelammonium hinzugefügt wird. Man filtrirt die Schwefelmetalle, wäscht sie vollkommen mit Wasser aus, das mit etwas Schwefelammonium versetzt ist, und behandelt sie darauf nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben sind. Es ist indessen zu bemerken, dafs, wenn Eisen vorhanden war, etwas Schwefeleisen gemeinschaftlich mit dem Schwefelwolfram sich auflöst.

Statt des kohlensauren Alkalis kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des sauren schwefelsauren Kalis bedienen. Man schmelzt die fein gepulverte Verbindung mit fünf bis sechs Theilen des Salzes in einem Platintiegel so lange, bis sich Alles im schmelzenden Salze aufgelöst hat. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, und das überschüssige saure schwefelsaure Kali aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber in Verbindung mit Kali anfänglich ungelöst zurückbleibt, da das wolframsaure Kali in den Lösungen der Salze sich nicht löst, aber in Wasser auflöslich ist, wenn man die Auflösung der Salze abgegossen hat. Fügt man nun zu den Lösungen einen Ueberschufs von Ammoniak, so werden Eisenoxyd und andere Oxyde gefällt, während die Wolframsäure aufgelöst bleibt. Fügt man nun zu dem Ganzen noch Schwefelammonium in hinreichender Menge, so bleibt die Wolframsäure aufgelöst, während die Oxyde, welche mit ihr verbunden waren, meistentheils in Schwefelmetalle verwandelt werden, die in Schwefelammonium unlöslich sind. Sie werden abfiltrirt und mit Wasser, zu welchem Schwefelammonium hinzugefügt ist, ausgewaschen. Die Wolframsäure wird in diesem Falle am besten durch den Verlust bestimmt. — Diese Methode ist aber der Zerlegung vermittelst des kohlensauren Alkalis nicht vorzuziehen.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure zersetzbar, wenn auch schwer zersetzbar, wie dies bei dem in der Natur vorkommenden Wolframmineral der Fall ist, so lassen sich alle Bestandtheile der Verbindung auf folgende Weise bestimmen. Man digerirt die fein geschlämmte Verbindung in einem langhalsigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird,

Digitized by Google

kocht dann und zwar so lange, bis die ausgeschiedene Wolframsäure von rein gelber Farbe erscheint. Der Zusatz von Salpetersäure zur Chlorwasserstoffsäure beschleunigt nicht nur die Zersetzung des Minerals, sondern vermindert auch das unangenehme Stofsen der Masse während des Kochens. Wenn die Wolframsäure in der Verbindung nur mit Oxyden verbunden war, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium nicht löslich sind, so übersättigt man die zersetzte Masse mit Ammoniak und fügt dann Schwefelammonium hinzu. Es wird dadurch die Wolframsäure aufgelöst. Man filtrirt, und wäscht die ungelösten Schwefelmetalle mit Wasser aus, zu welchem man Schwefelammonium hinzugefügt hat. Man trennt sie nach Methoden, welche im Vorhergehenden erörtert sind. Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält aufser Wolframsäure keine feuerbeständigen Bestandtheile; man dampft sie daher bis zur Trocknifs ab, erhitzt vorsichtig die trockne Masse in einem Porcellantiegel und glüht beim Zutritt der Luft. Der geglühte Rückstand besteht aus Wolframsäure. — Es ist zu bemerken, dafs sich gemeinschaftlich mit Schwefelwolfram kleine Mengen von Schwefeleisen und von Schwefelmangan in Schwefelammonium auflösen können.

Wenn man auf diese Weise das Wolframmineral behandelt, so bestehen die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle aus Schwefeleisen und aus Schwefelmangan. Waren in dem Minerale Spuren von Kieselsäure, so bleiben diese zurück, wenn man diese Schwefelmetalle in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Enthielt das Mineral ferner geringe Mengen von Kalkerde und von Magnesia, so sind diese in der Wolframsäure enthalten, welche durch Abdampfen der von den ungelösten Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit erhalten ist. Man bestimmt diese kleine Mengen der Erden auf die Weise, wie es weiter unten angegeben ist, am besten durch Schmelzen der Wolframsäure mit kohlensaurem Kali-Natron.

Gewöhnlich aber pflegt man die durch Zersetzung des Wolframminerals vermittelst Säuren erhaltene Wolframsäure, nachdem viel Wasser hinzugefügt ist, von den gelösten Oxyden des Mangans und des Eisens durch Filtration zu trennen und die Wolframsäure mit Wasser, zu welchem etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt ist, so lange auszuwaschen, bis das Waschwasser kein Eisenoxyd mehr enthält. Es scheint indessen fast unmöglich zu sein, aus der Wolframsäure durch Auswaschen die Oxyde des Eisens und des Mangans bis auf die letzten Spuren zu entfernen. Diese kleinen Spuren von zurückgehaltenen Metalloxyden lösen sich mit der Wolframsäure gemeinschaftlich in Ammoniak auf*), und wenn man diese Säure aus

*) Das Eisenoxyd kann sich in nicht unbeträchtlicher Menge durch bedeutende Mengen von Wolframsäure gemeinschaftlich mit dieser in Ammoniak auflösen.

Digitized by Google

der ammoniakalischen Lösung durch Abdampfen und Glühen gewinnt, so sind sie in derselben enthalten. Man mufs dann die Wolframsäure nach dem Wägen in einer Lösung von Kalihydrat durch Kochen lösen, wodurch stets einige wenige Milligramme von den Oxyden des Eisens und des Mangans abgeschieden werden (Schneider).

Wenn man die ausgeschiedene Wolframsäure (gemeinschaftlich mit den Spuren von den Oxyden des Eisens und des Mangans) in Ammoniak auflöst, so bleibt oft ein geringer Rückstand ungelöst. Er besteht aus etwas Kieselsäure und aus nicht völlig zersetztem Minerale, in welchem der Gehalt an Wolframsäure gröfser ist, als im ursprünglichen Mineral. Dieser in Ammoniak unlösliche geringe Rückstand kann auch aus Unterniobsäure bestehen, oder dieselbe enthalten. Zu der sauren Lösung der Oxyde des Eisens und des Mangans wird die Spur dieser Oxyde hinzugefügt, welche aus der Wolframsäure durch Kalihydrat geschieden ist, und darauf fällt man die ganze Menge derselben nach Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak durch Schwefelammonium. Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs verdampft, der Rückstand geglüht, und mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es bleibt dabei eine höchst geringe Menge von Wolframsäure ungelöst zurück, welche bei der Zersetzung der Mineralien von der grofsen Menge der angewandten Säuren aufgelöst worden war. Man fügt sie zu der gröfseren Menge der erhaltenen Wolframsäure hinzu. Die von der kleineren Menge der Wolframsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit kann kleine Mengen von Kalkerde und von Magnesia enthalten, die man nach bekannten Methoden gewinnt.

Diese Methoden der Zersetzung der wolframsauren Verbindungen sind, wenn sie angewandt werden können, der Zersetzung durch kohlensaures Alkali und durch zweifach-schwefelsaures Kali vorzuziehen, da man durch sie alle Bestandtheile der Verbindung mit Sicherheit bestimmen kann.

Man bewirkt die Zersetzung vieler wolframsaurer Verbindungen sehr gut, wenn man sie mit dem Sechsfachen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefel mengt und das Gemenge in einem Porcellantiegel schmelzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das Schwefelsalz von Schwefelwolfram und Schwefelnatrium auflöst. Die unlöslichen Schwefelmetalle bleiben zurück. Hat man Wolfram auf diese Weise zerlegt, so müssen diese Schwefelmetalle, weil Schwefeleisen in ihnen enthalten ist, mit Wasser ausgewaschen werden, zu dem man etwas Schwefelammonium oder ein anderes alkalisches Schwefelmetall gesetzt hat. — Diese Methode gelingt sehr gut, und aus der alkalischen Lösung wird sich alles Wolfram durch öfter wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure, wie es S. 345 angegeben ist, abscheiden lassen.

Digitized by Google

Man sieht leicht ein, dafs durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle in den alkalischen Schwefelmetallen unauflöslich sind. Die Trennung aber der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle sich in Schwefelammonium auflösen lassen, ist mit mehr Schwierigkeiten verbunden.

Viele Metalloxyde können von der Wolframsäure nach der Digestion mit Salpetersäure auch auf die Weise getrennt werden, dafs man die durch die Säure zersetzte Verbindung bis nahe zur Trocknifs abdampft, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die darin löslichen salpetersauren Salze auf und läfst die Wolframsäure ungelöst zurück. Man kann diese dann in Ammoniak auflösen, wobei jedoch öfters eine kleine Menge der unzersetzten Verbindung ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung der Wolframsäure wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse geglüht, worauf reine Wolframsäure zurückbleibt.

Trennung der Wolframsäure von der Unterniobsäure. — Die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Unterniobsäure enthalten fast alle Wolframsäure, wenn diese oft auch nur in höchst geringer Menge darin enthalten ist. Man trennt sie von der Unterniobsäure auf dieselbe Weise, wie von der Tantalsäure. Es ist aber zu bemerken, dafs die Unterniobsäure nicht ganz so vollkommen unlöslich in Ammoniak und in Schwefelammonium, so wie auch in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ist, wie die Tantalsäure. Wenn man daher die bei Analysen erhaltene Unterniobsäure mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron schmelzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und die ungelöste Unterniobsäure, die gewöhnlich Schwefeleisen enthält, mit sehr verdünntem Schwefelammonium auswäscht, so enthält die filtrirte Flüssigkeit geringe Spuren von Unterniobsäure. Uebersättigt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Unterniobsäure dadurch gefällt, zugleich mit vielem Schwefel und einem Theile des aufgelösten Schwefelwolframs. Der Niederschlag wird an der Luft geglüht, aber nicht stark, und dann entweder mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, oder besser mit concentrirter Schwefelsäure bis zur anfangenden Verdampfung der freien Schwefelsäure erhitzt. Man trennt darauf durch Wasser und durch Kochen die Unterniobsäure von der Wolframsäure, welche sich auflöst und durch Abdampfen der schwefelsauren Auflösung erhalten werden kann.

Hat man die unreine Unterniobsäure mit Schwefelammonium behandelt, was wohl in den meisten Fällen zweckmäfsig ist, so braucht man nur die von der Unterniobsäure getrennte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen, den trocknen Rückstand beim Zutritt der Luft zu glühen und ihn dann mit Schwefelsäure zu behandeln.

Digitized by Google

Gewöhnlich ist in der unreinen Unterniobsäure neben Wolframsäure auch Zinnoxyd enthalten, welches auf die weiter unten anzuführende Weise daraus geschieden wird.

Trennung der Wolframsäure von der Tantalsäure. — Mit kleinen Mengen von Wolframsäure kommt die Tantalsäure häufig verbunden vor. Wenn solche Verbindungen mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden, und man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so ist fast alle Wolframsäure in der im Wasser ungelösten Masse enthalten. Man digerirt nun dieselbe mit Ammoniak oder Schwefelammonium, wodurch Wolframsäure oder Schwefelwolfram aufgelöst wird, während die Tantalsäure ungelöst bleibt. Aus der Auflösung erhält man durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes reine Wolframsäure.

Gewöhnlich bleibt aber eine kleine Menge von Wolframsäure mit grofser Hartnäckigkeit bei der Tantalsäure zurück und kann nur durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron davon getrennt werden, wie dies schon oben erörtert ist. Am sichersten findet man die kleinsten Mengen von Wolfram in der Tantalsäure, wenn man letztere in Chlorid verwandelt (S. 336). Behandelt man die Chloride, nachdem sie einige Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden sind, mit Ammoniak, so löst dieses die Wolframsäure auf, während die Tantalsäure ungelöst zurückbleibt.

Trennung der Wolframsäure von der Titansäure. — Diese wird durch Ammoniak bewirkt, welches die Titansäure fällt und die Wolframsäure auflöst. Wenn die gefällte Titansäure noch Wolframräure enthält, so kann dieselbe durch Schwefelammonium aufgelöst werden.

Sind die Säuren geglüht, so kann die Trennung durch Ammoniak nicht bewirkt werden. Man kann sie dann mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen, und erst die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln; es löst sich die Titansäure und dann auch das wolframsaure Kali auf. In der Lösung werden beide Säuren durch Ammoniak von einander getrennt.

Trennung der Wolframsäure von dem Zinnoxyd. — Das Gemenge beider Säuren wird in einem Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas in dem S. 77 abgebildeten Apparate geglüht, wodurch metallisches Zinn und Wolframoxyd gebildet wird, welche man durch Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure trennt (Dexter).

Nach Rammelsberg gelingt die Trennung auf diese Weise nur dann vollständig, wenn man so stark in Wasserstoffgas erhitzt, dafs auch die Wolframsäure zu metallischem Wolfram reducirt wird. Auf eine einfachere Weise erhält man aber die Wolframsäure frei von Zinnoxyd, wenn man sie wiederholt mit Chlorammonium bis zur Verflüch-

Digitized by Google

tigung desselben erhitzt, wodurch alles Zinn verjagt wird, und dann wieder längere Zeit an der Luft glüht.

Es glückt nicht, das Zinnoxyd von der Wolframsäure durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu trennen. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält das ausgewaschene Zinnoxyd noch eine bedeutende Menge von Wolframsäure.

Soll eine unreine Unterniobsäure von ihrem Gehalt an Wolframsäure und an Zinnoxyd befreit werden, so wird sie entweder noch feucht mit Schwefelammonium behandelt, oder nach dem Trocknen und Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen.

Im ersten Falle wird die von der Unterniobsäure abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse beim Zutritt der Luft geglüht. Sie besteht aus Zinnoxyd, Wolframsäure und etwas Unterniobsäure. Man reducirt in ihr das Zinnoxyd vermittelst Wasserstoffgas, und trennt dann nach der Auflösung des Zinns durch Chlorwasserstoffsäure die Wolframsäure von der Unterniobsäure durch concentrirte Schwefelsäure.

Im zweiten Falle fällt man die von der Unterniobsäure abfiltrirte Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure, glüht den erhaltenen Niederschlag beim Zutritt der Luft und behandelt das Geglühte ebenso.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden können, geschieht auf die Weise, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolframsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron oder auch von kohlensaurem Ammoniak digerirt und das Ganze zum Kochen bringt, wodurch die Erden gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschufs von Ammoniak zu behandeln, wodurch Alles aufgelöst wird bis auf die Kieselsäure, die man nach dem Filtriren und Auswaschen durch etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure von einer geringen Menge ausgeschiedener kohlensaurer Erden befreit.

Digitized by Google

Die Wolframsäure kann von den alkalischen Erden auch auf die S. 345 angegebene Weise durch wiederholtes Eintrocknen mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure getrennt werden.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie fein gepulvert mit dem drei- oder vierfachen Gewicht von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde an Kohlensäure gebunden ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst. Aus dieser Auflösung kann die Wolframsäure nach der oben S. 346 angeführten Methode durch salpetersaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden. — Diese Methode ist auch bei leichter sich zersetzenden Verbindungen der ersteren vorzuziehen, nur können dann kleine Einmengungen von Kieselsäure schwieriger bestimmt werden.

Die Verbindung der Wolframsäure mit alkalischen Erden, namentlich die mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Scheelit in der Natur vorkommt, kann auch auf folgende Weise untersucht werden. Man digerirt die fein gepulverte Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, dampft die zersetzte Masse beinahe bis zur Trocknifs ab und behandelt sie mit Alkohol, welcher die salpetersaure Kalkerde auflöst; aus dieser Auflösung kann die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol ausgewaschen wird. Ungelöst im Alkohol bleibt die Wolframsäure. Man mufs sie in Ammoniak auflösen, um zu sehen, ob sie rein ist, und nicht noch kleine Mengen von unzersetzter Verbindung oder von Kieselsäure enthält, welche durch Filtration geschieden werden. Die ammoniakalische Lösung wird abgedampft, und die trockene Masse geglüht. — Berzelius hat sich dieser Methode bei der Zerlegung des Scheelits bedient.

Trennung der Wolframsäure von den Alkalien. — Sie kann mit grofser Genauigkeit nach der oben S. 346 angeführten Methode durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgeführt werden. Die vom wolframsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Alkalien auf die S. 334 angegebene Weise behandelt.

Es kann übrigens aus der von dem wolframsauren Quecksilberoxydul getrennten Lösung das aufgelöste Quecksilberoxydul vor dem Eindampfen durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelwasserstoffgas entfernt werden. Durch wiederholtes Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure kann man die Salpetersäure entfernen und dann die Alkalien als Chlorverbindungen wägen.

Bestimmung des Wolframoxyds und der Verbindungen

Digitized by Google

desselben. — Das reine Wolframoxyd verwandelt sich durch anhaltendes Glühen beim Zutritt der Luft in Wolframsäure, welche ihrer Menge nach bestimmt werden kann. Die erhaltene Säure ist gewöhnlich grün, und wird schwer von gelber Farbe erhalten. Wird aber das Wolframoxyd mit kohlensaurem Alkali beim Zutritt der Luft geschmolzen, so bildet sich wolframsaures Alkali, aus dessen Auflösung in Wasser die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden kann.

Man kennt bis jetzt nur die Verbindungen der Wolframsäure mit dem Wolframoxyde und den Alkalien, welche der Einwirkung der stärksten Reagentien widerstehen. Schmelzt man sie indessen mit kohlensaurem Alkali beim Zutritt der Luft, so bildet sich, wie beim Schmelzen der Wolframsäure mit Alkali, wolframsaures Alkali, aus dessen Auflösung in Wasser die Wolframsäure bestimmt werden kann.

Es ist indessen nicht möglich zu bestimmen, wie viel des Wolframs als Säure und wie viel als Oxyd in der Verbindung enthalten war. Auch kann auf diese Weise nicht die Menge des Alkalis in der Verbindung gefunden werden.

Letzteres kann zwar geschehen, wenn man die Verbindung mit einer genau gewogenen Menge von kohlensaurem Natron schmelzt. Zweckmäfsiger ist es aber, auf folgende von Scheibler angegebene Weise zu verfahren. Die fein gepulverte Substanz schmelzt man mit Barythydrat in einem Silbertiegel bei sehr langsam gesteigerter Hitze zusammen, behandelt die erkaltete Masse mit heifsem Wasser, filtrirt rasch und wäscht die unlösliche wolframsaure Baryterde aus. In dem Filtrate bestimmt man nach Entfernung der Baryterde durch Schwefelsäure die Alkalien durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes. Die ausgewaschene wolframsaure Baryterde zersetzt man durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure (S. 345).

Mengt man die Wolframverbindung mit Chlorammonium, und glüht das Gemenge, so erhält man eine geschmolzene kupferrothe Masse, aus welcher durch Wasser wolframsaures Natron und Chlornatrium aufgelöst wird und kupferrothes stickstoffhaltiges Wolframoxyd ungelöst zurückbleibt. Das entstandene wolframsaure Natron enthält viel Säure, und ist in Wasser sehr schwer löslich. In der Auflösung läfst sich die Menge des Alkalis und die der Wolframsäure bestimmen. Das ungelöste Wolframoxyd enthält indessen noch etwas Natron, und beim Zutritt der Luft geglüht, fängt es an zu schmelzen. Um es zu analysiren, mufs man es auf die so eben angeführte Weise mit Barythydrat schmelzen.

Wöhler, der die Natronverbindung zuerst darstellte, zersetzte dieselbe durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur, wobei er sublimirtes wolframsaures Wolframchlorid, und eine zurückbleibende lauchgrüne

Digitized by Google

Masse erhielt, aus der durch Wasser Chlornatrium ausgezogen werden konnte. — Er suchte die Zerlegung auch dadurch zu bewerkstelligen, dafs er die Verbindung in einem bedeckten Porcellantiegel mit Schwefel glühte, bis aller überschüssige Schwefel verjagt war. Die geglühte Masse wurde dann so lange mit Königswasser digerirt, bis sie wie reine Wolframsäure aussah, die Flüssigkeit darauf verdampft und die Masse geglüht, wobei Schwefelsäure wegging. Die Wolframsäure wurde endlich vom schwefelsauren Natron durch Wasser getrennt, und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die vollständige Oxydation der durch das Schmelzen mit Schwefel erhaltenen Masse vermittelst Königswasser geschieht aber nur sehr langsam.

XLVI. Molybdän.

Bestimmung der Molybdänsäure. — Man kann die Molybdänsäure aus ihren Auflösungen in Ammoniak oder in Säuren nicht wie die Wolframsäure durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes ihrer Menge nach bestimmen, weil man die flüchtigen Substanzen nicht durch Glühen verjagen darf. Denn die Molybdänsäure ist flüchtig, und wenn sie auch schwer flüchtig ist, so kann doch besonders beim Zutritt der Luft, selbst bei nicht zu starkem Rothglühen, eine nicht unbeträchtliche Menge der Säure verjagt werden.

In den meisten Fällen läfst sich aber in einer Substanz, die neben Molybdänsäure nur flüchtige Bestandtheile enthält, die Menge des Molybdäns sehr genau auf folgende Weise bestimmen. Man erhitzt die Substanz so lange in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, bis das Gewicht sich nicht mehr verändert; die Molybdänsäure wird dadurch zu Molybdänoxyd reducirt, welches nicht flüchtig ist. Man kann diese Reduction, welche schon bei gelinder Rothglühhitze vor sich geht, in einem Platintiegel auf die S. 77 angegebene Weise ausführen. Eine theilweise Reduction des Molybdänoxyds zu metallischem Molybdän, wodurch das Resultat zu niedrig ausfallen würde, hat man hierbei nicht zu befürchten, wenn man nicht unnöthiger Weise bis zum hellen Rothglühen erhitzt.

Hat man eine Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniak eingedampft, so mufs der Rückstand anfangs sehr langsam und schwach erhitzt werden, weil zuerst ein starkes Schäumen stattfinden kann.

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Auflösung enthalten ist, so scheidet man sie am zweckmäfsigsten durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ab, wobei man so verfährt, wie bei der Fällung der Wolframsäure (S. 346) angegeben ist. Den getrockneten Niederschlag nimmt man möglichst vom Filtrum herunter, und wäscht dieses dann mit etwas warmer Salpetersäure aus. Die Auf-

Digitized by Google

lösung dampft man in einem Tiegel bis zur Trocknifs ab, fügt den Niederschlag hinzu und erhitzt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate. Wenn in der Auflösung sehr viel von einem alkalischen Chlormetall enthalten ist, so wird das molybdänsaure Quecksilberoxydul mit sehr vielem Quecksilberchlorür gemengt, das jedoch beim Glühen in Wasserstoffgas ganz verflüchtigt wird. Besser ist es aber, die Gegenwart des Chlormetalls zu vermeiden, um den Niederschlag nicht zu voluminös zu machen.

Aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen kann man die Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Zuerst entsteht eine blaue Auflösung, und erst durch einen Ueberschufs des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, besonders aber das Waschwasser, sind indessen gewöhnlich noch bläulich gefärbt. Man mufs deshalb beide erwärmen und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch noch eine geringe Menge von braunem Schwefelmolybdän sich ausscheidet. Diese Operation mufs man mehrere Male wiederholen, denn man gewinnt immer noch kleine Mengen von Schwefelmolybdän, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt werden müssen. Endlich erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr gefällt werden kann.

Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nach vorsichtigem Trocknen gewogen. Darauf erhitzt man eine gewogene Menge davon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht, und das Gewicht unverändert bleibt. Das braune Schwefelmolybdän verwandelt sich dadurch in graues Schwefelmolybdän (MoS^2), aus welchem man den Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch die Fällung des Schwefelmolybdäns auf folgende Weise ausführen. Die Auflösung der Molybdänsäure wird, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, und darauf mit einem Ueberschufs von Schwefelammonium versetzt, in welchem das entstandene Schwefelmolybdän aufgelöst bleibt. Wenn nach einiger Zeit diese Auflösung goldgelb geworden ist, so wird sie, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, durch Salpetersäure oder eine andere Säure schwach sauer gemacht, wodurch sich Schwefelmolybdän ausscheidet, welches nach einiger Zeit, wenn es sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt und ausgewaschen wird. Man mufs die abfiltrirte Flüssigkeit aber mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen und längere Zeit stehen lassen, um zu sehen, ob sie noch eine Spur von Molybdän als Molybdänsäure ent-

Digitized by Google

hält, was bisweilen der Fall ist. Die geringe Menge des erhaltenen Schwefelmolybdäns wird darauf der gröſseren Menge hinzugefügt, und alles mit Wasserstoffgas, wie es eben erwähnt wurde, behandelt.

Auf diese Weise kann die Molybdänsäure auch aus der gelben Verbindung mit phosphorsaurem Ammoniak abgeschieden werden.

Kobell hat gefunden, daſs wenn Molybdänsäure oder eine molybdänsaure Verbindung, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, beim Ausschluſs der Luft mit einer gewogenen Menge von blankem Kupfer gekocht wird, dadurch so viel Kupfer aufgelöst wird, daſs die Molydänsäure zu dem Sesquioxyde Mo^2O^3 reducirt wird. Man könnte dies zu einer quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure benutzen. — Nach anderen Versuchen soll hingegen die Molybdänsäure durch Kupfer nur bis zu dem Oxyde MoO^2 reducirt werden.

Man hat vorgeschlagen, das Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure und Ammoniak in sauren Lösungen zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure zu benutzen. Es ist dies indessen nicht anzurathen, da der gelbe Niederschlag der Verbindung des phosphorsauren Ammoniaks mit Molybdänsäure nicht vollkommen unlöslich ist, besonders in einigen Salzlösungen, und da auch seine Zusammensetzung selbst noch nicht mit groſser Sicherheit bekannt ist.

Trennung der Molybdänsäure von der Wolframsäure — Die Scheidung dieser Säuren ist unstreitig mit Schwierigkeiten verknüpft. Sie würde vielleicht am besten auf die Weise gelingen, daſs man die Säuren in einem Alkali auflöst, zu der Auflösung Weinsteinsäure hinzufügt, und darauf das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es entsteht dadurch bei Gegenwart von Weinsteinsäure keine Fällung, weder der Molybdänsäure, noch der Wolframsäure. Die Molybdänsäure wird darauf durch Schwefelwasserstoffgas auf die Weise, wie es oben gezeigt ist, als Schwefelmolybdän gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockniſs abgedampft, und der Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht. Wenn die Kohle der Weinsteinsäure dadurch nicht gänzlich zerstört wird, so kann man den Rückstand mit einem Gemenge von vielem kohlensauren und etwas salpetersaurem Alkali oder auch mit bloſsem kohlensauren Alkali schmelzen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und aus der Auflösung die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. — Diese Trennungsmethode ist indessen noch nicht durch die Erfahrung erprobt worden.

Trennung der Molybdänsäure von Metalloxyden. — Durch Schwefelammonium kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschuſs einer Säure aufgelöst; die Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt

sie mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns. Sie lassen sich gewöhnlich sehr gut filtriren und auswaschen. Nur wenn sie Schwefeleisen enthalten, mufs man beim Auswaschen vorsichtig sein, und dem Waschwasser eine kleine Menge von Schwefelammonium zusetzen. (Ist die Molybdänsäure mit Kupferoxyd verbunden, so kann dieses von derselben nicht vollständig durch Schwefelammonium getrennt werden.) Aus der filtrirten Lösung fällt man das Schwefelmolybdän durch sehr verdünnte Salpetersäure oder eine andere Säure und glüht es in einem Strome von Wasserstoffgas, um es in MoS^2 zu verwandeln.

Diese Methode läfst sich mit Vortheil auch dann anwenden, wenn das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam und schwierig vollständig in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Die meisten Verbindungen der Molybdänsäure mit Metalloxyden lassen sich in fein zerriebenem Zustande schon durch blofses Digeriren mit Schwefelammonium zerlegen. Es ist dies namentlich der Fall bei dem in der Natur vorkommenden molybdänsauren Bleioxyd. Es ist bei diesen Verbindungen also gar nicht nothwendig, sie erst mit Säuren zu behandeln, wenn die Metalloxyde durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle ausgeschieden werden sollen. Gewöhnlich indessen pflegt man das molybdänsaure Bleioxyd in fein zerriebenem Zustande durch Digestion mit Salpetersäure zu zersetzen, die Masse mit Ammoniak zu übersättigen, und mit Schwefelammonium zu digeriren. Das geschiedene Schwefelblei wird nach dem Auswaschen mit Wasser, das etwas Schwefelammonium enthält, im Wasserstoffgasstrome geglüht und gewogen (S. 154).

Lassen sich aber die Verbindungen der Molybdänsäure mit Metalloxyden weder durch Digeriren mit Schwefelammonium, noch durch Säuren zersetzen, so schmelzt man sie in einem Porcellantiegel mit einem Gemenge von drei Theilen Schwefel und eben so viel kohlensaurem Natron. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch die meisten Metalloxyde als Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben, während das aus Schwefelmolybdän und Schwefelnatrium bestehende Schwefelsalz gelöst wird. Aus der Lösung fällt man das Schwefelmolybdän durch eine verdünnte Säure.

Will man aus sauren Auflösungen die Molybdänsäure von manchen Metalloxyden, namentlich von den Oxyden des Eisens durch Schwefelwasserstoffgas trennen, so ist dies schon wegen der langsamen Fällung des Schwefelmolybdäns mit Schwierigkeiten verknüpft. Man

Digitized by Google

mufs aber ferner dann möglichst die Gegenwart der Salpetersäure vermeiden, und nur Chlorwasserstoffsäure in nicht zu geringer Menge anwenden, weil sonst mit dem Schwefelmolybdän eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefeleisen gefällt werden kann.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Metalloxyden, welche in kohlensauren Alkalien nicht löslich sind, lassen sich sehr gut durch Schmelzen mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron zerlegen. Aus der geschmolzenen Masse wird durch Wasser molybdänsaures Alkali aufgelöst, und aus dieser Auflösung die Molybdänsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, nachdem vorher die Lösung möglichst durch Salpetersäure neutralisirt ist. Das Metalloxyd bleibt ungelöst zurück. Auf diese Weise kann auch das molybdänsaure Bleioxyd zerlegt werden. — Das Schmelzen kann in den meisten Fällen in einem Platintiegel über einem einfachen Brenner geschehen. Bei Gegenwart von Bleioxyd kann man dem kohlensauren Alkali eine sehr geringe Menge von salpetersaurem Kali hinzufügen.

Trennung des metallischen Molybdäns von anderen Metallen. — Das Molybdän kommt verbunden mit grofsen Mengen von Eisen und sehr kleinen Mengen von anderen Metallen in den sogenannten Eisensauen in Mannsfeld vor.

Die Zerlegung dieser Legirungen kann auf verschiedene Weise unternommen werden. Sie lösen sich in Salpetersäure, Königswasser, und selbst in Chlorwasserstoffsäure, jedoch in letzterer langsam und schwierig und erst nach einer sehr lange fortgesetzten Digestion vollständig, bis auf einen sehr geringen Rückstand von Kohle, auf. Hat man Salpetersäure oder Königswasser angewendet, so dampft man die Auflösung nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auf einem Wasserbade wiederholt ein, um die Salpetersäure zu zerstören. Riecht die Masse beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nach Chlor, so löst man sie in wenigem heifsen Wasser auf, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, setzt dann viel Wasser hinzu und fällt durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelmolybdän. Würde man diese Vorsichtsmafsregeln nicht anwenden, so würde mit dem Schwefelmolybdän viel Schwefeleisen fallen. (Mit dem Schwefelmolybdän fällt aber etwas Schwefelkupfer, das durch Schwefelammonium von jenem getrennt werden mufs, was indessen seine Schwierigkeiten hat, und besser durch eine Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bewirkt wird.)

Es kann daher die Auflösung auch unmittelbar mit Ammoniak und Schwefelammonium (oder bei Anwesenheit von vielem Kupfer wohl besser nach Sättigung mit kohlensaurem Natron mit Schwefelnatrium) behandelt werden, wodurch nur Schwefelmolybdän aufgelöst

Digitized by Google

wird, während die Schwefelmetalle des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts ungelöst bleiben.

Heine hat die Analyse dieser Legirungen vermittelst Chlorgas bewerkstelligt. Er bediente sich dazu eines Apparates, wie er später bei der Analyse der Schwefelmetalle abgebildet ist. Da die Kugelröhre später zur Verflüchtigung des Eisenchlorides längere Zeit hindurch stark erhitzt wird, so mufs sie aus schwer schmelzbarem Glase angefertigt sein. In die erste Kugel wurde die Legirung in groben Stücken gelegt, die leicht durch Chlorgas zersetzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur davon angegriffen werden. Wendet man das feine Pulver der Legirung an, so ist die Einwirkung des Chlorgases zu energisch. Wenn der Apparat vollständig mit Chlorgas angefüllt war, wurde die Kugel mit der Legirung zuerst sehr allmälig und dann stark erwärmt, und mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis sich nicht nur alles Molybdän als rothes Chlormolybdän, sondern auch alles Eisen als Eisenchlorid verflüchtigt hatte. Da letzteres sich in sehr grofser Menge erzeugt, und ein sehr voluminöses Haufwerk bildet, so darf die zweite Kugel nicht zu klein sein. In der ersten Kugel bleiben, aufser etwas Kohle, die Chloride von Kupfer, Nickel und Kobalt zurück, während die Chlorverbindungen des Eisens und Molybdäns, so wie auch etwas Chlorschwefel und Chlorphosphor abdestilliren, und theils in der folgenden Kugel und der Röhre sich absetzen, theils von dem chlorhaltigen Wasser der Vorlage aufgelöst werden. Das Molybdän ist in dieser Auflösung als Molybdänsäure enthalten, und kann vom Eisenchlorid entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium getrennt werden.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden. — Sie geschieht unstreitig am besten durch Schmelzen der Verbindungen mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, läfst die Erde mit Kohlensäure verbunden ungelöst zurück, während die Molybdänsäure mit Alkali verbunden aufgelöst wird, und aus dieser Auflösung nach Neutralisation derselben mit Salpetersäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden kann.

Man kann gewifs auch die molybdänsaure Verbindung in fein zerriebenem Zustande durch Digeriren mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali zerlegen, aber besser ist es immer, durch Schmelzen die vollständige Zersetzung zu bewirken.

Trennung der Molybdänsäure von den Alkalien. — Die molybdänsauren Alkalien sind in Wasser auflöslich; die sauren Verbindungen jedoch oft sehr schwer löslich. Man kann daher unmittelbar die Auflösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällen, und aus dem Niederschlage die Menge der Molybdänsäure bestimmen. War in

Digitized by Google

der Auflösung noch kohlensaures Alkali, so mufs eine Neutralisation mit Salpetersäure vorhergehen. In der vom molybdänsauren Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit können die Alkalien so bestimmt werden, wie oben S. 354 bei der Trennung der Alkalien von der Wolframsäure angegeben ist.

Man kann die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Alkalien auch durch Glühen mit Chlorammonium zerlegen, eine Methode, welche angewandt werden kann, wenn man besonders nur das Alkali genau bestimmen will. Man mengt diese Verbindungen im trockenen Zustande mit einem Ueberschufse des ammoniakalischen Salzes und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in stickstoffhaltiges Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von Neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei stickstoffhaltiges Molybdänoxyd ungelöst zurückbleibt, während sich Chlorkalium oder Chlornatrium auflöst. — Diese Methode, welche genaue Resultate giebt, kann besonders auch dann angewandt werden, wenn die Verbindung in Wasser sehr schwer löslich ist.

Man kann die molybdänsauren Alkalien auch auf die Weise zerlegen, dafs man sie in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas gelinde glüht. Es wird dadurch das Molybdän als Chlorid verflüchtigt, während das Alkali als alkalisches Chlormetall zurückbleibt. Man bedient sich einer Kugelröhre, und überhaupt eines ähnlichen Apparates, wie bei der Zersetzung der Substanzen durch Chlorgas.

XLVII. Vanadin.

Bestimmung und Abscheidung der Vanadinsäure und der Oxyde des Vanadins. — Ist die Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, welche sonst keine feuerbeständigen Substanzen erhält, so bleibt nach dem Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes an der Luft reine Vanadinsäure zurück, deren Gewicht sich auch nach längerem Glühen nicht verändert, da sie dadurch nicht verflüchtigt und auch bei Abwesenheit reducirender Substanzen nicht reducirt wird.

Es ist aber nöthig, dafs man hierbei im Anfange eine sehr geringe, nicht bis zum Glühen gehende Hitze giebt, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak darin ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoxyd reducirt wird. Hat indessen durch zu rasches Erhitzen eine theilweise Reduction stattgefunden, so kann man eine kleine Menge von salpetersaurem Ammoniak auf die Vanadinsäure legen,

Digitized by Google

und dann sehr vorsichtig glühen; es oxydirt sich dadurch das entstandene Vanadinoxyd zu Vanadinsäure. Der Tiegel wird dabei bedeckt, um einen Verlust zu vermeiden (Hauer), was indessen wegen der heftigen Gasentwicklung schwer ist.

Enthält die Auflösung nicht Vanadinsäure, sondern niedrigere Oxydationsstufen des Vanadins, so kann man ebenfalls durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes die Menge des Vanadins bestimmen. In diesem Falle ist es aber anzurathen, den Rückstand nach längerem Glühen an der Luft durch Erhitzen in Wasserstoffgas (S. 77), bis das Gewicht constant geworden ist, zu Vanadinsuboxyd (VO) zu reduciren, und aus dem Gewichte desselben das des Vanadins zu berechnen. Da die Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinsuboxyd sich leicht bewerkstelligen läfst, und man an dem Gewichtsverlust sehen kann, ob die Vanadinsäure rein war, so ist es ganz zweckmäfsig, die Reduction auch in andern Fällen vorzunehmen.

Die Vanadinsäure oder die Oxyde des Vanadins lassen sich aus einer Lösung nicht gut vollständig so abscheiden, dafs man aus dem Niederschlage auf eine einfache Weise die Menge des Vanadins bestimmen kann. Zur Fällung der Vanadinsäure hat sich die von Berzelius angegebene Methode noch am meisten bewährt. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, durch Eindampfen möglichst concentrirt und mit einer heifs gesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt, so dafs beim Erkalten etwas Chlorammonium auskrystallisirt. Statt eine concentrirte Lösung von Chlorammonium hinzuzufügen, kann man auch ein Stück festes Chlorammonium in die Auflösung der Vanadinsäure legen. Es scheidet sich dadurch vanadinsaures Ammoniak aus, welches in einer concentrirten Lösung von Chlorammonium fast unlöslich ist. Nach Hauer ist es anzurathen, der Lösung auch Alkohol hinzuzusetzen, um das vanadinsaure Ammoniak vollständiger auszufällen. In diesem Falle gebraucht man nicht so viel Chlorammonium, weil dieses in verdünntem Alkohol weit weniger löslich ist, als in Wasser. Man läfst das Ganze zweckmäfsig einige Tage stehen, bringt dann das ausgeschiedene Salz auf ein Filtrum, wäscht es mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium aus und entfernt den gröfsten Theil dieses Salzes durch Waschen mit Alkohol, in welchem das vanadinsaure Ammoniak nicht löslich ist. Nach dem Trocknen nimmt man das Salz möglichst vom Filtrum herunter, verbrennt dieses für sich, oxydirt die Spur des in der Asche enthaltenen Vanadins, und verwandelt dann durch vorsichtiges Erhitzen das vanadinsaure Ammoniak in Vanadinsäure. In der von dem vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit sind jedoch gewöhnlich noch Spuren von Vanadin enthalten.

Enthält eine Auflösung Vanadinoxyd, so setzt man Quecksilber-

chlorid hinzu und darauf Ammoniak in geringem Ueberschufs, wodurch das Vanadinoxyd in Verbindung mit Quecksilberoxyd gefällt wird. Der filtrirte und getrocknete Niederschlag hinterläfst beim Glühen in einem Platintiegel Vanadinsäure, die noch etwas Quecksilberoxyd enthält. Man trennt beide, indem man die Säure in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auflöst (Berzelius). Das Quecksilberoxyd wird sich auch durch Erhitzen der Vanadinsäure unter Wasserstoffgas verflüchtigen lassen, indem dann Vanadinsuboxyd zurückbleibt. Aber auch bei dieser Fällung enthält die Flüssigkeit gewöhnlich noch eine geringe Menge Vanadin.

Vollständiger als nach dem angegebenen Verfahren scheint sich in manchen Fällen das Vanadin dadurch abscheiden zu lassen, dafs man die Auflösung, gleichviel ob sie Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, mit einer Lösung von Chlorbarium versetzt, und darauf mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction. Man mufs dann aber in dem ausgewaschenen Niederschlage das Vanadinoxyd oder die Vanadinsäure von der Baryterde auf die unten angegebene Weise durch concentrirte Schwefelsäure trennen.

Auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul kann eine fast vollständige Fällung der Vanadinsäure bewirkt werden, wenn man so verfährt, wie bei der Abscheidung der Wolframsäure (S. 346) angegeben ist. Man darf nicht unterlassen, nach dem Zusatz einer hinreichenden Menge des Fällungsmittels die Flüssigkeit vorsichtig mit so viel Ammoniak zu versetzen, dafs sie nicht mehr sauer reagirt. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt hat.

Es gelingt aber nicht, aus einer Lösung der Vanadinsäure oder des Vanadinoxyds nach Uebersättigung mit Schwefelammonium durch einen Ueberschufs einer Säure alles Vanadin als Schwefelvanadin zu fällen. Es fällt nur ein Theil desselben.

Nach Czudnowicz läfst sich die Vanadinsäure auf folgende Weise maafsanalytisch bestimmen. Man läfst die Lösung der Vanadinsäure in verdünnter Schwefelsäure längere Zeit mit Zink in Berührung, wodurch eine grüne Lösung entsteht, welche das Vanadin als V^2O^3 enthält. Durch Zusatz von übermangansaurem Kali zu dieser Lösung bildet sich wieder Vanadinsäure, so dafs sich aus der zu dieser Oxydation verbrauchten Menge einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali die Menge der Vanadinsäure berechnen läfst. Diese Methode läfst sich auch benutzen, um bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vanadinsäure und einer niedrigeren aber bekannten Oxydationsstufe des Vanadins die Menge der letzteren zu bestimmen.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle

Digitized by Google

in einem Ueberschufse von Schwefelammonium unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung des Zinnoxyds, des Antimonoxyds, der Wolfram- und Molybdänsäure von jenen Oxyden. Die von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit müfste dann bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand, wenn sonst keine feuerbeständige Substanzen in der Lösung waren, so lange beim Zutritt der Luft geröstet werden, bis er sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hat. Man kann diese Umwandlung sehr befördern, wenn man von Zeit zu Zeit sehr geringe Mengen von salpetersaurem Ammoniak hinzufügt, und dann bei aufgelegtem Deckel erhitzt. Dies mufs indessen wegen der starken Gasentwicklung mit vieler Vorsicht geschehen.

Auch durch Schmelzen solcher vanadinsauren Metalloxyde mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel würden sich dieselben zerlegen lassen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die ungelösten Schwefelmetalle werden abfiltrirt, und die davon getrennte Flüssigkeit wird nach Uebersättigung mit Salpetersäure bis zur Trocknifs abgedampft. Die trockne Masse erhitzt man allmälig in einem Porcellantiegel bis zum Schmelzen. War die Menge des salpetersauren Salzes zur vollständigen Oxydation nicht hinreichend, so wird mehr salpetersaures Alkali hinzugesetzt, und aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser die Vanadinsäure durch Chlorammonium als vanadinsaures Ammoniak gefällt.

In sauren Auflösungen kann das Vanadinoxyd und die Vanadinsäure von den Metalloxyden, welche sich aus denselben durch Schwefelwasserstoffgas als unlösliche Schwefelmetalle niederschlagen lassen, hierdurch von denselben getrennt werden. In hinreichend sauren Auflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas kein Schwefelvanadin gefällt, die Vanadinsäure wird nur dadurch unter Abscheidung von Schwefel reducirt.

Die vanadinsauren Metalloxyde, deren Basen in kohlensauren Alkalien nicht löslich sind, können durch Schmelzen mit einem kohlensauren Alkali zerlegt werden. Durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich vanadinsaures Alkali auf, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Aus der filtrirten Lösung des vanadinsauren Alkali's wird nach einer der vorhin angegebenen Methoden die Vanadinsäure gefällt.

Es ist aber bei diesen Zerlegungen nöthig, den in Wasser unlöslichen Rückstand nach dem Auswaschen auf einen Gehalt an Vanadinsäure zu prüfen. Denn wie bei den Zerlegungen der phosphorsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali werden oft die vanadinsauren Salze nicht vollständig zersetzt. Die Prüfung geschieht einfach auf die Weise, dafs man den Rückstand mit einer Säure über-

Digitized by Google

giefst, selbst bei einem kleinen Gehalt an Vanadinsäure wird derselbe dadurch gelb gefärbt, wenn er auch vorher von ganz weifser Farbe war. In diesem Falle müssen dann die Metalloxyde aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff oder aus der mit Ammoniak gesättigten durch Schwefelammonium gefällt werden, um die kleine Menge der Vanadinsäure noch zu erhalten.

Es ist ferner anzurathen, die Vanadinsäure, wenn man sie aus dem vanadinsauren Ammoniak durch Erhitzen erhalten hat, auf ihre Reinheit zu prüfen. Dies geschieht leicht auf die Weise, dafs man sie vermittelst Wasserstoffgas in schwarzes Vanadinsuboxyd verwandelt (S. 363). Nur aus reiner Vanadinsäure erhält man auf diese Weise die berechnete Menge des Suboxyds. Ist etwas Alkali in der erhaltenen Vanadinsäure, so wird die mit demselben verbundene Säure nur zu Oxyd reducirt, welches in Verbindung mit Alkali der weiteren Reduction durch Wasserstoffgas widersteht.

Ist Vanadinsäure in geringer Menge mit grofsen Mengen anderer Stoffe verbunden, so kann man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln, und aus der filtrirten und concentrirten Lösung vermittelst Chlorammoniums das Vanadin als Ammoniaksalz fällen. Es fällt auf diese Weise oft nicht so rein, dafs es durch Erhitzen eine reine Vanadinsäure liefert. Zweckmäfsiger ist es wohl, die filtrirte Lösung durch Chlorwasserstoffsäure schwach sauer zu machen, und das Vanadin nach Vertreibung der Kohlensäure durch Chlorbarium und etwas Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu fällen.

Die Trennung der Baryterde von dem Vanadin wird dann auf die weiter unten angegebene Weise ausgeführt.

Ist das Vanadin in sehr geringer Menge mit Metallen verbunden, so mufs die Verbindung immer mit salpetersaurem Kali oder Natron geschmolzen werden. Sie wird so viel wie es angeht zerkleinert angewandt, was oft schwer zu bewerkstelligen ist. Man kann sie mit einem gleichen Gewichte von salpetersaurem Alkali in einem eisernen Tiegel schmelzen. Dabei stellt sich mit dem Anfange des Schmelzens eine lebhafte Einwirkung und eine so starke Erhitzung ein, dafs oft das Ganze in ein starkes Glühen kommt, welches ein weiteres Erhitzen kaum nöthig macht. Die halb geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, und das Ungelöste noch einmal, oder so oft noch mit salpetersaurem Alkali geschmolzen, als man dadurch noch Vanadin ausziehen kann. Bei der zweiten Behandlung mit salpetersaurem Alkali findet natürlicher Weise kein Erglühen statt. Aus den filtrirten Lösungen wird auf die oben angegebene Weise das Vanadin abgeschieden.

Ist die Menge des Vanadins in einem Roheisen oder auch in geschmeidigem Eisen zu bestimmen, so kann man dasselbe nach Fritzsche

Digitized by Google

zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, um den gröfseren Theil des Eisens aufzulösen. Das Eisen bekleidet sich gewöhnlich mit einem Ueberzuge, auf welchen die verdünnte Schwefelsäure keine weitere Einwirkung mehr ausübt. Diese Rinden bilden sich besonders im Falle einer Reduction der bereits aufgelöst gewesenen Substanzen durch das noch ungelöste Eisen, und sie enthalten fast alles Vanadin, während in der schwefelsauren Lösung nur Spuren davon enthalten sind.

Soll eine Eisenschlacke auf einen Gehalt an Vanadin untersucht werden, so wird auch sie mit einem gleichen Gewichte von salpetersaurem Alkali eine Stunde hindurch einer mäfsigen Glühhitze ausgesetzt. Die Masse wird, nachdem sie gepulvert, mit Wasser behandelt, damit ausgekocht, und die Lösung mit Salpetersäure so gesättigt, dafs sie noch alkalisch bleibt. Entsteht bei dem Zusetzen von Salpetersäure zur Lösung eine gelbe Färbung, so zeigt dies die Gegenwart der Vanadinsäure an, welche man dann aus der Füssigkeit durch Chlorammonium oder aus der schwach sauren durch Chlorbaryum und Ammoniak fällt.

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn man den Gehalt von Vanadin in einem Uranpecherze bestimmen will.

Das vanadinsaure Ammoniak, welches man in diesem Falle erhält, ist selten bei der ersten Fällung ganz rein. Wenn man es durch Erhitzen beim Eintritt der Luft in Vanadinsäure verwandelt hat, so kann diese, nach Bestimmung des Gewichts, vermittelst Wasserstoffs auf die oben beschriebene Weise zu Vanadinsuboxyd reducirt werden. Da dasselbe von Säuren (Salpetersäure ausgenommen) nicht angegriffen wird, so behandelt man es damit, um fremde Stoffe daraus auszuziehen, oder sucht auch solche durch alkalische Lösungen davon zu trennen. Wie ein Gehalt an Kieselsäure von der Vanadinsäure zu trennen ist, kann erst später erörtert werden.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben, nach Berzelius, nicht durch Kochen mit einem kohlensauren Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vom vanadinsauren Bleioxyd dadurch getrennt werden, dafs man die fein gepulverte Verbindung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht und mehrere Male damit bis zur Trocknifs abdampft. Wasser löst dann, neben kohlensaurem Natron, phosphorsaures und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser auch Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann die Vanadinsäure nicht vollständig

Digitized by Google

vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Die vollständige Trennung wird erst auf die Weise bewirkt, dafs man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges saures schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Das in der Natur vorkommende vanadinsaure Bleioxyd, welches auch etwas Chlorblei enthält, löst man durch gelindes Erwärmen mit Salpetersäure auf. Zuerst scheidet sich gewöhnlich etwas röthliche Vanadinsäure aus, welche sich aber später vollständig in der Säure auflöst. Zu der klaren gelben Lösung fügt man etwas salpetersaures Silberoxyd, um die kleine Menge des Chlors zu bestimmen. Nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure dampft man die Flüssigkeit ein, wodurch sie eine grünblaue Farbe annimmt, während sich Chlorblei abscheidet. Durch wiederholtes Abdampfen und Zusetzen von neuer Chlorwasserstoffsäure mufs man suchen alle Salpetersäure zu entfernen; man fügt dann Alkohol hinzu, und scheidet dadurch das Chlorblei ab (S. 155). Die filtrirte Flüssigkeit kann bis zur Trocknifs abgedampft werden, nachdem man Salpetersäure hinzugefügt hat; es ist am zweckmäfsigsten, den trocknen Rückstand mit salpetersaurem Alkali zu schmelzen. Die geschmolzene Masse bildet mit Wasser eine farblose Lösung, aus welcher man durch Zusatz von Chlorammonium vanadinsaures Ammoniak abscheidet. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch eine Lösung von Magnesia und Zusetzen eines grofsen Ueberschusses von Ammoniak etwa vorhandene Phosphorsäure und Arseniksäure ab, deren Trennung weiter unten erörtert ist. Da die Fällung der Vanadinsäure durch Chlorammonium gewöhnlich aber nicht ganz vollständig ist, so setzt man vor der Abscheidung der Phosphorsäure und Arseniksäure zweckmäfsig etwas Weinsteinsäure zur Lösung, weil sonst die phosphorsaure oder arseniksaure Ammoniak-Magnesia etwas Vanadin enthält. Will man diese geringe Menge Vanadin noch gewinnen, so mufs man die abfiltrirte Lösung eindampfen, den Rückstand zur Vertreibung der Ammoniaksalze und zur Zerstörung der Weinsteinsäure glühen, dann wieder mit etwas salpetersaurem Kali schmelzen, und aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser die Vanadinsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Ammoniak abscheiden.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann nach Berzelius die Baryterde von der Vanadinsäure nicht dadurch trennen, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, wenn man auch Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder die Vanadinsäure durch Alkohol oder Oxalsäure reducirt. In allen diesen

Digitized by Google

Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb ist und Vanadinsäure enthält.

Auch durch Schmelzen der Verbindung mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man eine schwefelsaure Baryterde, welche noch etwas Vanadin enthält; durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali läfst sich indessen das Vanadin daraus entfernen.

Besser gelingt die Trennung durch Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Alkali; es bleibt beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser kohlensaure Baryterde zurück, welche noch etwas Vanadinsäure enthält. Man löst sie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wobei sogleich die charakteristische gelbe Färbung eintritt, und fügt zu der Lösung schwefelsaures Alkali. Die dadurch gefällte schwefelsaure Baryterde ist nach dem Auswaschen frei von Vanadin (Hauer).

Will man neben der Baryterde auch die Vanadinsäure bestimmen, so löst man am zweckmäfsigsten die Verbindung durch gelindes Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs von reiner concentrirter Schwefelsäure auf, und giefst dann diese Lösung in eine grofse Menge kalten Wassers, wodurch die schwefelsaure Baryterde abgeschieden wird. Aus der abfiltrirten Lösung erhält man durch Eindampfen und Verflüchtigen der Schwefelsäure in einer Platinschale die Vanadinsäure. Sollte die ausgewaschene schwefelsaure Baryterde noch eine geringe Menge Vanadinsäure enthalten, so mufs man das Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und das Fällen durch Wasser noch einmal wiederholen.

Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien. — Aus der Lösung kann man die Vanadinsäure, wie S. 363 angegeben ist, durch Chlorammonium, oder durch Chlorbaryum und Ammoniak, oder auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Ammoniak abscheiden, und dann in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien bestimmen.

Hat man die Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt, so kann man die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand stark glühen, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, wenn Kali vorhanden ist. Die geringe Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilbers verflüchtigt sich und man erhält neutrale schwefelsaure Alkalien. Statt dessen kann man auch die Lösung der Alkalien in einer Porcellanschale eindampfen und den Rückstand zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure eintrocknen, bis sich hierbei kein Chlor mehr entwickelt. Durch vorsichtiges Erhitzen läfst sich dann die geringe Menge vorhandenen Quecksilberchlorids von den alkalischen Chlormetallen verflüchtigen.

Ist die Vanadinsäure durch Chlorbaryum und Ammoniak abge-

Digitized by Google

schieden, so entfernt man den überschüssigen Baryt aus der filtrirten Lösung durch Schwefelsäure und erhält dann durch Abdampfen schwefelsaure Alkalien, wenn man hinreichend Schwefelsäure angewendet hat, um die Chlorverbindungen zu zersetzen.

Bei der Abscheidung der Vanadinsäure durch Chlorammonium enthält die filtrirte Auflösung eine grofse Menge dieses Salzes, welches durch vorsichtiges Erhitzen des vorher vollständig eingetrockneten Rückstandes entfernt wird.

Gewöhnlich enthält indessen das alkalische Chlormetall etwas Vanadin, dessen Gegenwart man schon an der Farbe erkennt. Man übergiefst es dann mit einigen Tropfen einer Lösung von Oxalsäure, dampft ab, und glüht den Rückstand sehr schwach im bedeckten Platintiegel. Den schwarzen Rückstand laugt man mit sehr verdünntem Ammoniak aus, verjagt aus der filtrirten Flüssigkeit das Ammoniak durch Erhitzen, macht sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, dampft bis zur Trocknifs ab und erhitzt den Rückstand vorsichtig. Man erhält auf diese Weise das alkalische Chlormetall rein. Das Filtrum mit der kleinen Menge von Vanadinoxyd wird gemeinschaftlich mit dem Filtrum des vanadinsauren Ammoniaks verbrannt (Hauer).

Berzelius empfiehlt, das vanadinsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit etwas Zucker (oder wohl besser mit Oxalsäure) so lange zu digeriren, bis sie blau wird, und die Vanadinsäure in Vanadinoxyd verwandelt ist, dieses dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag mit Wasser zu waschen, zu welchem man etwas Ammoniak gesetzt hat, worin derselbe unauflöslich ist. Indessen erhält man doch eine Spur von Vanadin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Diese wird abgedampft und die abgedampfte Masse bis zur Verjagung des Chlorammoniums erhitzt, worauf das Alkali als Chlormetall zurückbleibt, welches man auf die so eben beschriebene Weise von der geringen Menge von Vanadin trennen kann.

XLVIII. Chrom.

Abscheidung und Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds mufs man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Spritzen etwas verloren gehen kann, wenn die Menge des Oxyds bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch Glühen wird das Oxyd in Säuren

Digitized by Google

unauflöslich. — Es ist nöthig, bei der Fällung einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak zu vermeiden, weil in diesem das Chromoxyd etwas auflöslich ist, und vor dem Filtriren das Ganze längere Zeit zu erwärmen oder besser bis zur Verjagung des freien Ammoniaks zu erhitzen; denn erst dann schlägt sich das Chromoxyd ganz vollständig nieder. Versäumt man diese Vorsicht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch deutliche Spuren von Chromoxyd, und ist durch dieselben noch schwach gefärbt. — Das Ammoniak fällt auf diese Weise das Chromoxyd vollständig aus seinen Auflösungen, sowohl aus den grünen als aus den blauvioletten.

Vollständiger als durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird das Chromoxyd durch Schwefelammonium gefällt. Man braucht bei Anwendung desselben das Ganze nicht zu erhitzen. Wenn man das Chromoxyd durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gefällt hat, so kann durch einen kleinen Zusatz von Schwefelammonium alles Chromoxyd noch ausgeschieden werden, das sich in dem Ueberschufs des Ammoniaks aufgelöst hatte.

Abscheidung und Bestimmmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der schwach geglühten Niederschläge berechnet man die Menge der Chromsäure. Man pflegt gewöhnlich die Fällung der Chromsäure durch ein Bleioxydsalz der durch ein Baryterdesalz vorzuziehen, jedoch mit Unrecht. Sind in beiden Fällen die Lösungen sauer, so neutralisirt man sie durch kohlensaures Alkali, oder, was vorzuziehen ist, man fügt zur Lösung essigsaures Natron. Ist die Menge der freien Säure sehr grofs, so kann man den gröfsten Theil derselben vor dem Zusatz des essigsauren Natrons durch kohlensaures Natron neutralisiren. — Den getrockneten Niederschlag nimmt man möglichst vom Filtrum, wäscht dieses mit verdünnter Salpetersäure aus, trocknet die Auflösung in einem gewogenen Tiegel ein, fügt den Niederschlag hinzu und glüht schwach.

Besonders zu empfehlen ist aber die Methode, die Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul zu bewirken, wobei man so verfährt, wie bei der Abscheidung der Wolframsäure (S. 346) angegeben ist. Der rothe Niederschlag ist anfangs etwas voluminös; durch Stehen wird er schwer und setzt sich gut ab. Er mufs mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen wird er in einem Platintiegel geglüht, wodurch Chromoxyd von schön grüner Farbe zurückbleibt, welches gewogen wird.

Digitized by Google

Man kann auch die Chromsäure in einer Auflösung in Chromoxyd überführen, und dann dieses auf die oben angegebene Weise durch Ammoniak fällen. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die Chromsäure enthaltende Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt, und mit einem Ueberschufse von Chlorwasserstoffsäure versetzt, beim Kochen bildet sich dann Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Dies geschieht aber sehr langsam und in verdünnten Lösungen nur unvollständig. Die Reduction wird indessen sehr beschleunigt, und geschieht vollständig, auch wenn die Lösungen nicht concentrirt sind, wenn man Alkohol hinzusetzt, weshalb man denselben immer anwenden mufs. Bei Anwendung von Alkohol entwickelt sich Chloräther.

Man kann auch zur Reduction der Chromsäure Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung leiten, nachdem man vorher Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Säure hinzugefügt hat. Das Zusetzen einer freien Säure ist nothwendig, weil selbst eine Auflösung von reiner Chromsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig reducirt wird. Es bildet sich hierbei Schwefelsäure, und es scheidet sich eine geringe Menge von Schwefel aus. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist.

Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd durch Schwefelwasserstoffgas ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, obgleich sie schneller durch letztere geschieht, weil bei Gegenwart von schweflichter Säure das Chromoxyd durch Ammoniak etwas schwieriger gefällt wird.

Es kann die Chromsäure vermittelst der Oxalsäure quantitativ bestimmt werden. Sie wird durch die Oxalsäure zu Chromoxyd reducirt, während die Oxalsäure sich zu Kohlensäure oxydirt. Aus dem Gewichte der entstandenen Kohlensäure berechnet man die Menge der Chromsäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure verfährt man eben so wie bei der Analyse des Braunsteins (S. 82).

Die Chromsäure läfst sich auch sehr gut maafsanalytisch bestimmen. Zu der die Chromsäure enthaltenden sauren Lösung setzt man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes, welche aber mehr als hinreichend ist, um alle Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, und bestimmt dann das überschüssige Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Ist die Verbindung der Chromsäure in festem Zustande, so kann man sie auch in einem Kölbchen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kochen, das entweichende Chlor in eine Auflösung von Jodkalium leiten, und das dadurch frei gewordene Jod durch ein titrirte Lösung

Digitized by Google

von schweflichter Säure oder von unterschweflichtsaurem Natron bestimmen. Auf diese Weise erhält man ein sehr genaues Resultat.

Minder einfach ist aber die maafsanalytische Bestimmung, wenn man ein Chromoxydsalz zur Untersuchung hat. Man mufs dann vorher das Chromoxyd in Chromsäure verwandeln, und dies geschieht am zweckmäfsigsten auf folgende Weise: Man löst das zu untersuchende Oxydsalz in Wasser auf, und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat hinzu, bis sich alles Chromoxydhydrat wieder gelöst hat; alsdann leitet man so lange Chlorgas in dieselbe, bis die grüne Farbe sich in eine gelbrothe verwandelt hat. Man setzt darauf zu dieser Flüssigkeit Kalilösung im Ueberschufs, dampft ab und glüht das Abgedampfte schwach im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird zersetzt, und die geglühte Masse besteht aus chromsaurem Kali und Chlorkalium.

Trennung der Chromsäure von der Wolframsäure und Molybdänsäure. — Diese Säuren können auf verschiedene Weise getrennt werden. Sind sie mit einem Alkali verbunden, so wird die concentrirte Auflösung der Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es wird dadurch besonders Wolframsäure ausgefällt. Ohne dieselbe zu filtriren, erhitzt man das Ganze in einem Kolben oder in einer geräumigen Porcellanschale, und setzt dann kleine Mengen von Alkohol hinzu, wodurch vorzüglich die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, welches aufgelöst bleibt. Man fügt darauf Ammoniak hinzu, wodurch Chromoxyd gefällt wird, während die gefällte Wolframsäure sich auflöst, auch wenn sie, wie die Molybdänsäure, durch die Einwirkung des Alkohols etwas zu blauem Oxyde reducirt worden ist. Man erhitzt dann noch das Ganze einige Zeit, damit das Chromoxyd vollständig abgeschieden werde (S. 371).

Man kann auch, und dies scheint besser zu sein, die Auflösung nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und etwas Alkohol so lange abdampfen, bis aller Alkohol und Chloräther sich verflüchtigt haben, und darauf nach der Sättigung mit Ammoniak Schwefelammonium hinzufügen und erhitzen. Das gefällte Chromoxyd wird filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Schwefelmetalle des Molybdäns und Wolframs in Schwefelammonium gelöst.

Sind die Säuren an Metalloxyde gebunden, so müssen diese zuerst abgeschieden werden, was gewöhnlieh am besten durch Schmelzen mit einem kohlensaurem Alkali geschieht.

Trennung der Chromsäure von der Vanadinsäure. — Beide Säuren können, wenn man sie in Oxydsalze auf die Weise verwandelt hat, wie es so eben bei der Trennung der Chromsäure von der Molybdän- und Wolframsäure gezeigt ist, vermittelst Schwefelammonium getrennt werden, durch welches das Vanadin als Schwefelva-

nadin aufgelöst wird, und das Chromoxyd ungelöst zurückbleibt. Man erhitzt das Ganze, um das Chromoxyd vollständig auszuscheiden.

Eine andere und bessere Methode ist anzuwenden, wenn beide Säuren mit Alkalien zu neutralen Salzen verbunden sind. Man setzt zu der concentrirten Auflösung dieser Salze Chlorammonium bis zur vollständigen Sättigung, wodurch vanadinsaures Ammoniak gefällt wird, das mit einer gesättigten Auflösung von Chlorammonium ausgewaschen wird. Das chromsaure Alkali bleibt in der Auflösung.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von Antimon, Zinn, Gold, Platin, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei und Cadmium. — Das Cromoxyd und die Chromsäure können von den Metallen, die aus einer sauren Auflösung sich durch Schwefelwasserstoffgas fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Veränderung; die Chromsäure aber wird durch dasselbe in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, dafs man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt von starkem Alkohol ungelöst, während das Chromchlorid sich darin auflöst. Ist der angewandte Alkohol stark, und enthält die Lösung nur wenig freie Chlorwasserstoffsäure (S. 155), so wird alles Bleioxyd vollständig als Chlorblei abgeschieden; es ist indessen immer zweckmäfsig, in der vom Chlorblei abfiltrirten alkalischen Lösung sich durch einen Tropfen von verdünnter Schwefelsäure zu überzeugen, ob noch Spuren von Bleioxyd darin enthalten sind.

Ist Bleioxyd mit einer geringen Menge von Chromoxyd verbunden, so kann die Trennung beider auch dadurch bewerkstelligt werden, dafs man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; das Ganze mufs so lange bei gelinder Hitze abgedampft werden, bis die Schwefelsäure sich mit beiden Oxyden verbunden, das schwefelsaure Bleioxyd sich ausgeschieden, und das schwefelsaure Chromoxyd sich aufgelöst hat. Man setzt nun Alkohol hinzu, in welchem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig unlöslich ist, das schwefelsaure Chromoxyd aber sich auflösen kann, besonders wenn die Menge desselben nicht sehr bedeutend ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, und aus der alkoholischen Auflösung wird, nach Zusatz von Wasser und Entfernung der gröfsten Menge des Alkohols durch Abdampfen, das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. — Diese Methode gelingt indessen nicht, wenn das schwefelsaure Chromoxyd zu stark erhitzt, oder gar bis zum anfangenden Glühen gebracht worden war. Es ist dann in Alkohol unlöslich geworden, und selbst von Wasser wird es nicht aufgelöst.

Digitized by Google

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und starkem Alkohol, wodurch die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das entstehende Chlorblei sich in dem Alkohol nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und wäscht es mit starkem Alkohol aus; darauf wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewogen. Es ist aber wegen der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure nothwendig, zu der vom Chlorblei abfiltrirten Lösung etwas Schwefelsäure zu setzen, um noch etwa aufgelöstes Bleioxyd zu fällen. Dagegen ist es nicht anzurathen, sogleich nach der Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol Schwefelsäure hinzuzufügen, in der Absicht, um das Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd aus der alkoholischen Flüssigkeit abzusondern.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, welches sich in der Natur unter dem Namen Rothbleierz findet, untersucht. Bei der Analyse des letzteren ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig, oder erst nach längerer Einwirkung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds mufs man die Stoffe berücksichtigen, mit denen es gemengt und verfälscht sein kann. Wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol auf die beschriebene Weise zersetzt hat, so können aufser dem Chlorblei auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Baryterde und schwefelsaure Kalkerde, mit denen das Präparat gemengt war, ungelöst zurückbleiben, während Kalkerde als Chlorcalcium in der alkoholischen Lösung enthalten ist, wenn kohlensaure Kalkerde vorhanden war; man kann sie durch etwas verdünnte Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde fällen. Den ungelösten Rückstand behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, wodurch die schwefelsaure Baryterde allein unzersetzt bleibt, während schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei sich in kohlensaure Salze verwandeln. Nach dem Auswaschen behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, wodurch Kalkerde und Bleioxyd aufgelöst werden, während schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt. In der filtrirten Lösung des sauren kohlensauren Kalis kann die Schwefelsäure bestimmt werden. Sollte Thon in dem Präparate enthalten sein, so bleibt auch dieser bei der Zersetzung mit dem Chlorblei ungelöst zurück, und wenn der unlösliche Rückstand zuerst mit zweifach-kohlensaurem Alkali und darauf mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so ist der Thon mit der schwefelsauren Baryterde gemengt, welche im Präparate enthalten war. Durch Kochen mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem

Digitized by Google

Kali auf die Weise, wie S. 26 erörtert ist, kann man die schwefelsaure Baryterde in kohlensaure verwandeln, und diese durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von dem Thone scheiden.

Will man in einem käuflichen chromsauren Bleioxyd nur die Menge der Chromsäure bestimmen, so geschieht dies am besten durch maafsanalytische Bestimmung des durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure sich daraus entwickelnden Chlors.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans. — Wenn die Verbindungen in Säuren auflöslich sind, und diese Auflösung Chromoxyd enthält, so kann dieses durch kohlensaure Baryterde gefällt werden. Nachdem man zur Auflösung einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde hinzugefügt hat, läfst man das Ganze längere Zeit unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Chromoxyd gefällt ist, was freilich etwas langsam aber doch vollständig geschieht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure abgeschieden, und das Chromoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Oxyde, nachdem man vorher die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt hat. — Auch in schwefelsauren Auflösungen kann auf diese Weise die Trennung des Chromoxyds von den oben genannten Oxyden bewirkt werden; es bleibt dann bei der Auflösung des Chromoxyds in Chlorwasserstoffsäure schwefelsaure Baryterde ungelöst zurück, welche aber durch Erhitzen der sauren Auflösung und durch Auswaschen vollständig von allem Chromoxyd getrennt werden kann.

Die Trennung des Chromoxyds von den genannten Oxyden durch kohlensaure Baryterde ist in manchen Fällen, z. B. wenn Zinkoxyd zugegen ist, nicht sehr genau.

Wenn Eisen vorhanden ist, so kann man dasselbe nur dann auf diese Weise vom Chromoxyde trennen, wenn es als Oxydul vorhanden ist. Ist in einer Auflösung aber Chromoxyd gemeinschaftlich mit Eisenoxyd aufgelöst, so leitet man in einem Kolben durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas, bis sie darnach riecht, wodurch sich das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt, und vertreibt den Schwefelwasserstoff vollständig durch längeres Erhitzen, indem man gleichzeitig Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet, um den Zutritt der Luft zu verhindern. Man fährt mit dem Durchleiten des Kohlensäuregases so lange fort, bis die Auflösung vollständig erkaltet ist, worauf man sie mit kohlensaurer Baryterde behandelt. — Diese Umwandlung des Eisenoxyds in Eisenoxydul durch Schwefelwasserstoffgas ist in diesem Falle der durch schweflichte Säure vorzuziehen.

Die meisten von diesen Metalloxyden, namentlich die des Eisens,

Digitized by Google

kann man auch auf gleiche Weise durch Schwefelammonium nach hinreichendem Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak vom Chromoxyd trennen, wie von der Titansäure (S. 319).

Diese Methode ist aber wohl nur in sehr wenigen Fällen der Trennung des Chromoxyds vermittelst kohlensaurer Baryterde vorzuziehen. Sie ist auch bei grofsen Mengen von Chromoxyd deshalb nicht gut ausführbar, weil dasselbe eine sehr bedeutende Menge von Weinsteinsäure erfordert, um durch Ammoniak unfällbar zu werden.

Die Trennung des Chromoxyds vom Eisenoxyd wie auch von andern Oxyden, welche in einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron oder von Kali- oder Natronhydrat nicht auflöslich sind, kann auch dadurch bewirkt werden, dafs man das Chromoxyd in Chromsäure überführt, welche von der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Ist die Substanz in Säuren aufgelöst, so übersättigt man die saure Auflösung mit Kalihydrat und leitet dann längere Zeit durch die erwärmte Lösung Chlorgas, indem man dafür sorgt, dafs die Lösung immer alkalisch bleibt. Wenn der anfangs durch Kalihydrat entstandene Niederschlag sich nicht mehr verändert, so ist alles Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt, welche dann durch Filtriren von dem ungelösten Rückstand getrennt werden kann. Wenn man auf diese Weise Mangan von Chrom trennt, so bildet sich mit der Chromsäure leicht etwas Uebermangansäure, was sich schon an der Farbe der Lösung erkennen läfst. In diesem Falle versetzt man die Flüssigkeit, welche noch alkalisch reagiren mufs, mit etwas Alkohol und erwärmt längere Zeit; es wird dadurch die Uebermangansäure reducirt und das Mangan vollständig ausgeschieden, während die Chromsäure nicht reducirt wird. Sollte sich in dem ungelösten Rückstand nach dem Auswaschen beim Auflösen noch die Gegenwart einer Spur von Chromoxyd erkennen lassen, so mufs man das Fällen durch Kalihydrat und das Durchleiten von Chlorgas wiederholen. Statt des Kalihydrats kann man auch kohlensaures Natron oder Kali anwenden, was in den meisten Fällen vorzuziehen sein wird. Die filtrirte alkalische Lösung macht man durch Essigsäure schwach sauer und fällt dann die Chromsäure durch Chlorbaryum oder durch essigsaures Bleioxyd. Das angewendete Kalihydrat oder kohlensaure Natron darf aber keine Schwefelsäure enthalten, weil dann der chromsaure Baryt oder das chromsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure verunreinigt werden würde. — Man kann auch die alkalische Lösung der Chromsäure mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure erhitzen, nach Entfernung des gröfsten Theils des Chlors durch Zusatz von etwas Alkohol die Chromsäure vollständig reduciren, und dann das gebildete Chromoxyd auf die schon angegebene Weise durch Ammoniak fällen. Nach dem Glühen und Wägen befeuchtet man das Chromoxyd im Tiegel mit einer concentrirten Lösung von Chlorammo-

Digitized by Google

nium; wird diese durch Chromsäure gelblich gefärbt, so enthielt das Chromoxyd etwas Alkali. Man erhitzt dann das Chromoxyd nach dem Eintrocknen bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums, wäscht es im Tiegel mit Wasser aus, bis alles Chlorkalium oder Chlornatrium ausgezogen ist, und wägt es nach dem Trocknen und Glühen noch ein Mal.

Ist die Substanz in Säuren unlöslich, so erreicht man die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure in den meisten Fällen auf folgende Weise. Man mengt die fein gepulverte Substanz in einem geräumigen Platintiegel mit dem 6 bis 10fachen Gewicht eines Gemenges aus 2 Theilen kohlensauren Natrons und 1 Theil salpetersauren Kalis, und erhitzt das Gemenge bis zum Schmelzen. Allmälig steigert man die Temperatur bis zum hellen Rothglühen und unterhält dieses so lange, bis die Masse ruhig fliefst. Bei dem Schmelzen und dem nachherigen Steigern der Temperatur mufs man vorsichtig sein, weil leicht ein starkes Schäumen und Spritzen statt findet. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, es löst sich chromsaures Alkali auf, während Eisenoxyd und andere in kohlensaurem Alkali und Kalihydrat nicht lösliche Oxyde zurückbleiben und durch Filtriren und Auswaschen von der Chromsäure getrennt werden können. Enthält die Substanz Mangan, so löst sich mit der Chromsäure Mangansäure auf, welche aber durch Erhitzen der Lösung mit Alkohol reducirt werden kann, so dafs alles Mangan abgeschieden wird. Aus der filtrirten alkalischen Lösung kann man nach Neutralisation mit Salpetersäure die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällen. Bei der Neutralisation mit Salpetersäure entwickelt sich etwas salpetrichte Säure, welche eine geringe Menge der Chromsäure wiederum zu Chromoxyd reduciren kann, dieses ist aber bei der Fällung von keinem Nachtheil, denn die kleine Menge des vorhandenen Chromoxyds fällt mit dem chromsauren Quecksilberoxydul. — Uebrigens kann man die Chromsäure in der Lösung auch zu Chromoxyd reduciren und dieses durch Ammoniak fällen. Das geglühte und gewogene Oxyd wird, wie oben angegeben ist, auf Alkali untersucht. — Die von der Lösung der Chromsäure abfiltrirten Oxyde werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach früher angegebenen Methoden von einander getrennt. Wenn bei der Behandlung des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure etwas unzersetzte Substanz ungelöst bleibt, so mufs diese nochmals mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali geglüht werden.

Statt des salpetersauren Kalis kann auch chlorsaures Kali angewandt werden, welches indessen schon bei niedrigerer Temperatur als das salpetersaure Kali seinen Sauerstoff abgiebt und deshalb nicht so energisch wirkt. In diesem Falle ist es wegen der Gegenwart des

Chlorkaliums nicht zweckmäfsig, später die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul zu fällen.

Man hat bisweilen vorgeschlagen, das Chromoxyd durch eine Lösung von Kalihydrat, in welcher es bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich ist, von anderen Oxyden zu trennen, welche darin unlöslich sind. Diese Methode der Trennung ist aber durchaus zu verwerfen, denn sie giebt oft nicht einmal annähernde Resultate. Viele Oxyde, wie Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd u. s. w. können mit vielem Chromoxyd gemeinschaftlich in Kalihydratlösung bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, und werden mit demselben durch Kochen gefällt.

Die Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, wird selbst in sehr fein geschlämmtem Zustande durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali nicht vollständig zersetzt.

Man zerlegt diese besser auf folgende Weise. Die sehr fein gepulverte oder besser noch geschlämmte Substanz wird mit der ungefähr 10 bis 12fachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in einem geräumigen Platintiegel längere Zeit geschmolzen, bis sich in der schmelzenden Masse kein unzersetztes Pulver mehr wahrnehmen läfst. Man mufs sich hüten, zu stark zu erhitzen, weil dann ein zu starkes Steigen der Masse statt findet und sich zu viel Schwefelsäure verflüchtigt, wodurch die fernere Einwirkung des schmelzenden Salzes beeinträchtigt wird. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser würde Chromoxyd mit etwas Eisenoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali in einem Zustande zurückbleiben, in welchem es nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren und in alkalischen Auflösungen unlöslich ist. Man erhitzt deshalb das schmelzende saure schwefelsaure Kali, wenn die Auflösung des Minerals erfolgt ist, allmälig stärker, um die freie Schwefelsäure zu verjagen, bis auch das entstandene schwefelsaure Eisenoxyd anfängt, zersetzt zu werden, und schmelzt dann diese Masse, ohne sie aus dem Tiegel zu nehmen, mit dem doppelten Gewicht eines Gemenges aus 2 Theilen kohlensauren Natrons und 1 Theil salpetersauren Kalis vorsichtig zusammen, wie oben angegeben ist.

Behandelt man die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser und etwas Alkohol zur Reduction von etwa vorhandener Mangansäure, so wird chromsaures Kali so wie etwas Thonerde mit etwa vorhandenen geringen Mengen von Kieselsäure und Titansäure aufgelöst, während Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Manganoxyd ungelöst zurückbleiben, welche sich nach dem Auswaschen in heifser Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

auflösen. Ein Rückstand, der hierbei bleibt, besteht aus nicht aufgeschlossenem Chromeisenstein und mufs durch nochmaliges Schmelzen zersetzt werden. Die Menge desselben von der des angewendeten Minerals abzuziehen, ist nicht anzurathen, weil die Zusammensetzung des Rückstandes von der des Minerals verschieden sein kann. — Die Trennung der Chromsäure von der Thonerde, mit welcher auch die Kieselsäure und die Titansäure abgeschieden werden, findet sich weiter unten angegeben.

Zum Aufschliefsen des Chromeisensteins vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali kann man statt saures schwefelsaures Kali auch Borax anwenden.

Nach Abich kann man den Chromeisenstein vollständig zersetzen, wenn man ihn mit der vierfachen Menge von kohlensaurer Baryterde der Weifsglühhitze aussetzt.

Rivot giebt an, dafs der fein gepulverte Chromeisenstein, wenn er vier Stunden hindurch in einem Strome von Wasserstoffgas bei starker Rothglühhitze geglüht wird, dadurch vollständig zersetzt wird, indem das Eisenoxydul zu metallischem Eisen reducirt wird. Der Gewichtsverlust giebt dann die Menge des mit dem Eisen verbunden gewesenen Sauerstoffs an. Die geglühte Masse wird darauf während 24 Stunden mit Salpetersäure bei gelinder Wärme digerirt. Die Säure löst das reducirte Eisen auf (so wie einen Theil der Kalkerde, wenn eine Spur davon im Chromeisenstein vorhanden war), ist aber ganz ohne Einwirkung auf das Chromoxyd und die Thonerde (so wie auch auf Kieselsäure, auf Titanoxyd und auf den gröfsern Theil der Kalkerde, wenn diese Körper vorhanden sind). Das Chromoxyd kann durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in Chromsäure übergeführt werden.

Sehr gut gelingt die Aufschliefsung des Chromeisensteins auch auf folgende Weise.

Man erhitzt etwa 1 Grm. des fein geschlämmten Minerals mit 15 bis 20 C.C. eines Gemisches aus 4 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser in einer dickwandigen zugeschmolzenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase während 3 bis 4 Stunden auf 260° bis 270°. Auf welche Weise sich dies zweckmäfsig ausführen läfst, ist weiter unten bei der Analyse der Silicate beschrieben. Wenn sich in der erkalteten Röhre noch etwas unzersetztes Mineral wahrnehmen läfst, so setzt man sie noch einige Zeit der angegebenen Temperatur aus. Man erhält so eine vollständig klare Auflösung bis auf etwa vorhandene Kieselsäure, welche man, nach dem Verdünnen des Inhalts der Röhre mit Wasser, abfiltriren kann. In dem Filtrate oxydirt man nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron das Chromoxyd, wie S. 377 angegeben ist, durch Chlorgas zu Chromsäure, und trennt diese durch Filtriren von den übrigen im Chromeisensteine enthaltenen Substanzen.

Digitized by Google

In dem Filtrate ist mit der Chromsäure gewöhnlich eine sehr geringe Menge Thonerde enthalten, welche auf die unten angegebene Weise abgeschieden wird. — Wenn man den Chromeisenstein mit einer concentrirteren Schwefelsäure, als oben angegeben ist, erhitzt, so bildet sich leicht ein unlösliches Chromoxydsalz, welches auch das noch nicht zersetzte Mineral einhüllt.

Nach Brunner wird 1 Theil fein gepulverten Chromeisensteins mit 8 Theilen chlorsauren Kalis gemengt, in einer flachen Porcellanschale mit einem erkalteten Gemisch aus 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser unter öfterem Umrühren 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man erwärmt nun längere Zeit gelinde, zuletzt nach Zusatz von Wasser, wobei sich dann Alles bis auf etwas vorhandene Kieselsäure auflöst. Es scheint indessen schwierig zu sein, auf diese Weise eine vollständige Auflösung des Chromeisensteins zu bewirken.

Ist Chromsäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so wird die Verbindung mit kohlensaurem Alkali geschmolzen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde ungelöst, während chromsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Thonerde. — Von der Thonerde kann man das Chromoxyd, wie das Eisenoxyd (S. 104), durch eine Auflösung von Kalihydrat trennen, welche die Thonerde auflöst und das Chromoxyd ungelöst zurückläfst. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von Kali so lange zu kochen, bis das Chromoxyd, welches sich in einem Ueberschufs des Kalis bei gewöhnlicher Temperatur auflöst, sich vollständig wieder niedergeschlagen hat. Das gefällte Chromoxydhydrat enthält, wenn es gut ausgewaschen ist, kein Kali oder nur unwägbare Spuren davon, aber es ist nicht ganz frei von Thonerde; ferner ist durch das lange Kochen mit Kalihydratlösung eine geringe Menge des Oxyds zu Chromsäure oxydirt worden, welche sich namentlich im Waschwasser findet. Hat man später die Thonerde aus der sauer gemachten Auflösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt, so findet sich die geringe Menge der Chromsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit. Diese Trennungsmethode ist daher nur bei kleinen Mengen von Thonerde und von Chromoxyd anzuwenden. Sind die Mengen von Thonerde und Chromoxyd nicht ganz gering, so ist es zweckmäfsiger das Chromoxyd zu Chromsäure zu oxydiren, was durch Behandeln der alkalisch gemachten Lösung mit Chlorgas oder durch Schmelzen der festen Substanz mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bewirkt wird (S. 377). Hierbei bleibt der gröfste Theil der Thonerde im Rückstand, besonders wenn die Oxydation durch kohlensaures Na-

Digitized by Google

tron und Chlorgas ausgeführt ist. Im letztern Falle versetzt man die kochend heifse Lösung mit einem Ueberschufs von Chlorammonium, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ab, behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser, macht die Flüssigkeit durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch, und filtrirt die geringe Menge Thonerde ab. — In der abfiltrirten Lösung reducirt man die Chromsäure und fällt das Chromoxyd durch Ammoniak (S. 378). — Hat man das Chromoxyd durch Kalihydrat und Chlorgas oder durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali oxydirt, so kann die alkalische Auflösung mehr Thonerde enthalten. Man scheidet dann die gröfste Menge derselben ab, indem man durch die Auflösung längere Zeit Kohlensäure leitet. Die dadurch gefällte Thonerde läfst sich gut filtriren und auswaschen, und ist dann frei von Chromsäure. Die abfiltrirte Lösung enthält noch etwas Thonerde, welche durch Eindampfen mit Chlorammonium, wie oben angegeben ist, abgeschieden werden kann.

Aus einer alkalischen Auflösung, die neben salpetrichtsaurem Alkali viel Thonerde und Chromsäure enthält, läfst sich zwar durch Eindampfen oder sehr lange anhaltendes Erhitzen mit Chlorammonium die Thonerde vollständig abscheiden, allein sie ist dann nicht frei von Chrom, weshalb das vorherige Einleiten von Kohlensäure vorzuziehen ist.

Sind Chromsäure und Thonerde in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst, so erhitzt man diese bis zum Kochen und setzt dann vorsichtig Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben alkalisch reagirt. Die gefällte Thonerde läfst sich dann gut filtriren und auswaschen, ist aber, wenn die Menge der Chromsäure nicht sehr gering ist, durch etwas Chromsäure gelb gefärbt. Man übergiefst sie, wenn das Waschwasser sich nicht mehr gelb färbt, mit Ammoniak und wäscht sie mit kochendem Wasser aus, wodurch sie ganz weifs wird. Da aber durch das Ammoniak auch etwas Thonerde aufgelöst wird, so fängt man dieses Filtrat für sich in einer kleinen Porcellan- oder Platinschale auf, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ab, behandelt die trockene Masse mit Wasser, bringt die geringe Menge der ausgeschiedenen Thonerde auf das Filter und wäscht nun mit kochendem Wasser vollständig aus. Die Thonerde ist ganz frei von Chromsäure.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Magnesia. — Das Chromoxyd trennt man von der Magnesia durch Schmelzen mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Natron, wie das Eisenoxyd von Chromoxyd getrennt wird (S. 378). Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich chromsaures Kali auf, während die Magnesia ungelöst zurückbleibt.

Diese Art der Trennung ist besonders bei festen Verbindungen

Digitized by Google

anwendbar, die sich schwer in Säuren lösen. Sind aber Chromoxyd und Magnesia in einer Auflösung enthalten, so können dieselben vermittelst kohlensaurer Baryterde, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Chromoxyd, aber nicht die Magnesia fällt, geschieden werden.

Ist Chromsäure mit Magnesia verbunden, so kann aus der neutralen oder neutral gemachten Auflösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul die Chromsäure gefällt werden, während die Magnesia aufgelöst bleibt. Diese Methode ist besser, als die Magnesia vor Abscheidung der Chromsäure durch kohlensaures Kali oder durch phosphorsaures Natron und Ammoniak zu fällen.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so kann dasselbe wie Eisenoxyd durch Ammoniak getrennt werden. Man mufs nach dem Zusetzen von Ammoniak das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kochen, sowohl um die vollständige Fällung des Chromoxyds zu bewirken, als auch, um dasselbe frei von einer Einmengung der alkalischen Erde zu erhalten.

Baryterde trennt man vom Chromoxyd besser als durch Ammoniak vermittelst Schwefelsäure. Auch Kalkerde kann man, wenn sie mit einer sehr kleinen Menge von Chromoxyd verbunden ist, dadurch aus Auflösungen scheiden, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, und darauf Alkohol hinzufügt, wodurch schwefelsaure Kalkerde ausgeschieden wird, während das schwefelsaure Chromoxyd gelöst wird. Man mufs sich indessen hüten, wenn man eine Verbindung von Chromoxyd und Kalkerde zersetzt, nach Behandlung mit Schwefelsäure die Masse zu stark zu erhitzen, oder gar die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen, wodurch das schwefelsaure Chromoxyd nicht nur in Alkohol unlöslich wird, sondern auch in Wasser. — Man kann, bei Gegenwart von Chromoxyd, aus einer neutralen Auflösung die Kalkerde nicht vollständig durch die Auflösung eines neutralen oxalsauren Salzes fällen.

Ist aber Kalkerde mit einer gröfseren Menge von Chromoxyd verbunden, so ist es weit besser, dafs man die Trennung durch Schmelzen der Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bewirkt (S. 378). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches kohlensaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, während sich chromsaures Alkali auflöst.

Strontianerde kann wie Baryterde vom Chromoxyd in Auflösungen durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol getrennt werden; besser indessen bewirkt man die Trennung auf die Weise, wie man die Kalkerde vom Chromoxyd scheidet.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure mit einer von

Digitized by Google

jenen Erden zu untersuchen, so ist es am zweckmäfsigsten, dieselbe in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron zu kochen. Chromsaure Kalkerde und Strontianerde werden schon durch einmaliges Kochen vollständig zersetzt; es bildet sich unlösliche kohlensaure Kalkerde und Strontianerde, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält chromsaures Alkali und überschüssiges kohlensaures Alkali. Man sättigt sie mit Salpetersäure, wenn man die Chromsäure als chromsaures Quecksilberoxydul fällen will.

Soll chromsaure Baryterde zerlegt werden, so mufs, nachdem dieselbe mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht ist, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen und durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali ersetzt werden, mit welcher man das Kochen wiederholt. Durch eine solche zweimalige Behandlung mit kohlensaurem Alkali ist dann die chromsaure Baryterde vollständig zersetzt und in kohlensaure Baryterde umgewandelt.

Bei der Zersetzung der chromsauren Baryterde ist eine zweimalige Behandlung mit kohlensaurem Alkali deshalb nothwendig, weil das sich bildende chromsaure Alkali die Einwirkung des kohlensauren Alkalis auf chromsaure Baryterde vollkommen hemmen kann. Lösungen von kohlensaurem Alkali mit vielem chromsauren Alkali sind ganz ohne Einwirkung auf chromsaure Baryterde. Auch wird kohlensaure Baryterde schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali in chromsaure Baryterde verwandelt.

Die Zersetzung der chromsauren Baryterde durch kohlensaures Alkali erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch viel langsamer, und nur durch öfteres Abgiefsen der Flüssigkeit und Erneuern derselben durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali gelingt sie vollständig.

Durch Schmelzen der chromsauren Baryterde mit kohlensaurem Alkali geschieht die Zersetzung weit unvollständiger, als durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali.

Die Analyse der Verbindungen der Chromsäure mit den alkalischen Erden, namentlich mit der Baryterde, kann vortrefflich auf die Weise ausgeführt werden, dafs man sie sehr fein gepulvert mit Chlorammonium, etwa mit der fünffachen Menge, mengt, und das Gemenge in einem Porcellantiegel bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums erhitzt. Es bildet sich dadurch Chromoxyd und das Chlormetall der alkalischen Erde, welches sich durch Wasser vom Chromoxyd trennen läfst. Ein einmaliges Glühen mit Chlorammonium reicht schon hin, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, man wiederholt indessen die Behandlung mit einer neuen Menge von Chlorammonium, um zu sehen, ob das Gewicht des Tiegels sich dadurch nicht verändert.

Die chromsaure Baryterde kann auch auf die Weise zerlegt wer-

Digitized by Google

den, daſs man sie fein gepulvert mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol erwärmt, wodurch die Chromsäure sich in Chromoxyd verwandelt, das in der Chlorwasserstoffsäure mit der Baryterde aufgelöst bleibt. Letztere wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak niederschlägt. Man kann auch diese Methode bei den Verbindungen der Chromsäure mit der Strontianerde und der Kalkerde anwenden, wenn, namentlich bei letzterer, die Menge des Alkohols so vermehrt wird, daſs nach Hinzufügung von Schwefelsäure die schwefelsauren Erden ungelöst bleiben.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man, wie das Eisenoxyd, von den Alkalien vermittelst Ammoniak (S. 370). — Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, daſs man in ihrer concentrirten wässerigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt. Auf welche Weise man das geglühte und gewogene Chromoxyd auf Alkali untersucht und davon befreit, ist S. 378 angegeben.

Eine andere Methode der Scheidung kann besonders bei verdünnten Auflösungen angewandt werden. Man setzt zu der neutralen Auflösung salpetersaures Quecksilberoxydul und fällt dadurch die Chromsäure. Der Niederschlag wird mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali so, wie es oben S. 354 bei der Trennung der Wolframsäure von den Alkalien gezeigt ist.

Feste Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien können auch auf gleiche Weise durch Erhitzen mit Chlorammonium zerlegt werden, wie dies so eben bei der chromsauren Baryterde gezeigt ist.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu trennen, und sind beide aufgelöst, so setzt man, nach Maus, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Enthält die Flüssigkeit viel freie Säure, so setzt man essigsaures Natron hinzu; Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschusse vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

In einer braunen Lösung von Chromoxyd und von Chromsäure kann man die Chromsäure als chromsaures Quecksilberoxydul durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen. Enthält

Digitized by Google

die Lösung viel freie Säure, so mufs sie vorher durch Kali- oder Natronhydrat fast neutralisirt werden.

Enthält die Auflösung andererseits freies Alkali, so mufs die Neutralisation durch Salpetersäure geschehen. In beiden Fällen mufs man aber dafür sorgen, dafs kein brauner Niederschlag erfolge, und die Flüssigkeit klar bleibe. Enthält die Auflösung Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich freilich mit dem chromsauren auch schwefelsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür nieder; nach starkem Glühen bleibt aber reines Chromoxyd zurück. Jedenfalls ist aber die Methode nicht anzuwenden, wenn sehr grofse Mengen von diesen Säuren vorhanden sind. — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann zuerst das Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber oder durch Chlorwasserstoffsäure als Quecksilberchlorür entfernt werden, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak fällt, oder man fällt unmittelbar durch Ammoniak; der Niederschlag mufs dann stark geglüht werden, um ihn rein von aller Verunreinigung mit Quecksilberverbindungen zu erhalten.

Diese Methode kann indessen nicht sehr genaue Resultate geben, weil mit der Chromsäure auch kleine Mengen von Chromoxyd durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden können, wie dies schon oben S. 378 erwähnt ist.

Hat man eine feste aber nicht geglühte Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden war, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher freie Essigsäure gesetzt ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds.

Eine leichtere Methode Chromoxyd und Chromsäure zu bestimmen, wenn beide zusammen vorkommen, hat Vohl angegegeben. Zuerst bestimmt man die Kohlensäure, die das Salz durch Zersetzung vermittelst eines oxalsauren Salzes (S. 372) liefert, und berechnet daraus die Menge der Chromsäure. Alsdann fällt man aus der Auflösung die ganze Menge des Chroms als Chromoxyd durch Ammoniak und zieht von dieser ganzen Menge des Oxyds die der gefundenen Chromsäure entsprechende Menge Chromoxyd ab.

Am zweckmäfsigsten indessen ist es, in einer Verbindung von Chromsäure und von Chromoxyd zuerst die ganze Menge des Chroms

Digitized by Google

zu bestimmen, indem man die Chromsäure zu Oxyd reducirt, und dann durch Ammoniak oder Schwefelammonium fällt. Darauf bestimmt man in einer andern Menge der Verbindung die Chromsäure maafsanalytisch, indem man durch Chlorwasserstoffsäure Chlor daraus entwickelt (S. 372).

XLIX. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks als arseniksaures Bleioxyd. — Enthält eine Flüssigkeit, aufser Arseniksäure, nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständigen Substanzen, so dampft man die vorher bis auf ein kleines Volumen eingeengte Auflösung in einem nicht zu kleinen gewogenen Porcellantiegel mit einer gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds auf einem Wasserbade bis zur Trocknifs ab, während man von Zeit zu Zeit mit einem kleinen Glasstabe umrührt, und erhitzt die trockne Masse vorsichtig bis zum schwachen Rothglühen. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Die Menge des Bleioxyds, die man hier anwenden mufs, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bestimmenden Arseniksäure. Es ist gut, ungefähr fünf- bis sechsmal so viel Bleioxyd anzuwenden, als man Arseniksäure in der zu untersuchenden Substanz vermuthet. Ein noch gröfserer Ueberschufs an Bleioxyd ist nur insofern nachtheilig, als dadurch unnützer Weise die Masse der zu wägenden Substanz vermehrt wird. — Das anzuwendende Bleioxyd bereitet man am besten, um es ganz rein zu erhalten, durch Glühen von reinem salpetersaurem Bleioxyd.

Ist mit der Arseniksäure zugleich Salpetersäure vorhanden, so mufs man den Tiegel mit der eingetrockneten Masse, welche dann auch salpetersaures Bleioxyd enthält, gut bedeckt zuerst in einem Sandbade allmälig bis zur anfangenden Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds erhitzen, weil sonst durch das Decrepitiren des salpetersauren Bleioxyds ein Verlust entstehen kann.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man vor dem Eindampfen bis zu einem geringen Volumen Salpetersäure hinzu, und verfährt dann wie oben angegeben ist. Aus der Menge der Arseniksäure berechnet man die der arsenichten Säure. Sollte auch durch das Eindampfen mit Salpetersäure nicht alle arsenichte Säure höher oxydirt sein, so wird diese durch das Erhitzen des entstandenen salpeter-

Digitized by Google

sauren Bleioxyds vollständig in Arseniksäure verwandelt. Auch trockene arsenichte Säure, wie auch metallisches Arsenik können ihrer Menge nach auf diese Weise bestimmt werden. Man übergiefst sie gepulvert in einer Platin- oder Porcellanschale mit starker Salpetersäure, worin sie sich bei schwachem Erhitzen vollständig auflösen und in Arseniksäure verwandeln, und verfährt dann, wie oben angegeben ist.

Diese Methade der Bestimmung des Arseniks giebt sehr genaue Resultate, und mufs immer, wo es möglich ist, angewandt werden.

Bestimmung des Arseniks als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. — Enthält eine Auflösung neben arsenichter Säure oder Arseniksäure Chlorwasserstoffsäure, so kann die Menge derselben nicht auf die beschriebene Weise durch Bleioxyd gefunden werden. In diesem Falle, so wie auch, wenn andere Bestandtheile in der Flüssigkeit enthalten sind, welche die Bestimmung vermittelst Bleioxyds nicht zulassen, welche aber mit der Arseniksäure in einer Auflösung, die freies Ammoniak enthält, vorhanden sein können, wendet man jetzt allgemein die Methode an, die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen, eine Methode, welche zuerst von Levol vorgeschlagen ist. Eine längere Erfahrung hat jetzt gezeigt, dafs man nach derselben die Menge des Arseniks sicherer bestimmen kann, als nach den anderen gebräuchlichen Methoden (die als arseniksaures Bleioxyd ausgenommen).

Enthält eine Verbindung oder eine Flüssigkeit arsenichte Säure, so mufs diese zuerst in Arseniksäure verwandelt werden. Diese Verwandlung geschieht am zweckmäfsigsten, auch wenn die Lösung eine sehr verdünnte ist, dadurch, dafs man zu derselben Chlorwasserstoffsäure hinzufügt (wenn diese nicht schon im freien Zustand vorhanden ist) und sodann nach und nach kleine Mengen von chlorsaurem Kali. Man erwärmt das Ganze; es kann dieses Erwärmen selbst in einer offnen Schale geschehen, ohne dafs dadurch Arsenik als Chlorarsenik sich verflüchtigt. Wenn auch in einer sehr verdünnten Lösung ein deutlicher Chlorgeruch sich gezeigt hat, so ist die arsenichte Säure in Arseniksäure verwandelt. Statt mit chlorsaurem Kali kann die Flüssigkeit auch mit Königswasser erhitzt werden; in sehr verdünnten Flüssigkeiten erfolgt dadurch die Oxydation der arsenichten Säure aber schwieriger, als durch chlorsaures Kali. Nie mufs man aber eine Lösung von arsenichter Säure, die nur Chlorwasserstoffsäure und nicht zugleich freies Chlor oder Salpetersäure enthält, durch Abdampfen concentriren, weil dadurch Chlorarsenik entweicht.

Die Lösung, aus welcher die Arseniksäure gefällt werden soll, wird zuerst durch Eindampfen auf ein geringes Volumen gebracht, mit Ammoniak übersättigt, so dafs sie sehr stark darnach riecht, und mit $\frac{1}{4}$ Vol. absoluten Alkohol versetzt, wodurch kein Niederschlag

Digitized by Google

und keine Trübung entstehen darf. Hierauf setzt man eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, in welcher man so viel Chlorammonium aufgelöst hat, dafs auch ein sehr grofser Ueberschufs von Ammoniak in derselben keine Fällung von Magnesia hervorbringt. Man läfst das Ganze längere Zeit, wenigstens zwei Tage lang, stehen, am besten unter einer Glasglocke mit abgeschliffenem Rande, um das Verflüchtigen des Ammoniaks zu verhindern. Den Niederschlag sammelt man auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum, und wäscht ihn mit einer Mischung aus 4 Vol. Wasser und 1 Vol. absoluten Alkohol, der noch Ammoniak in nicht zu geringer Menge zugesetzt ist, vollständig aus.

Reines Wasser darf man zum Auswaschen nicht anwenden, weil darin die arseniksaure Ammoniak-Magnesia auflöslicher ist, als in verdünntem ammoniakhaltigem Alkohol. Aber auch in diesem ist das Salz nicht ganz unlöslich, so dafs in der Lösung immer eine, wenn auch sehr geringe Menge Arseniksäure aufgelöst bleibt (im Litre oft nur 0,002 Grm. und noch weniger). — Der Niederschlag der arseniksauren Ammoniak-Magnesia scheidet sich auch aus Auflösungen aus, die ammoniakalische Salze enthalten. Man mufs indessen, so viel wie es möglich ist, die Menge derselben in der Lösung nicht vermehren, da dadurch die Auflöslichkeit des Niederschlags sowohl etwas befördert, als auch die Ausscheidung desselben verlangsamt wird. Zweckmäfsig ist es überhaupt, die abfiltrirte Flüssigkeit noch einige Tage stehen zu lassen, um zu sehen, ob noch eine Abscheidung des Salzes stattfindet, was besonders dann der Fall sein kann, wenn nur wenig Arseniksäure vorhanden war, und sich gröfsere Krystalle der arseniksauren Ammoniak-Magnesia an den Wänden des Glases abgesetzt hatten.

Nach dem Trocknen bei 100°, bis das Gewicht sich nicht mehr vermindert, hat die arseniksaure Ammoniak-Magnesia die Zusammensetzung $2MgO + NH^4O + AsO^5 + HO$. Es dauert indessen längere Zeit, ehe das Gewicht constant wird, und es ist deshalb zweckmäfsig, zum Trocknen eine Temperatur von etwas über 100° anzuwenden, was ohne Gefahr geschehen kann, da das bei 100° vollkommen getrocknete Salz beim Erhitzen bis 110° keinen Gewichtsverlust erleidet.

Man kann auch, was aber weniger zu empfehlen ist, die gefällte arseniksaure Ammoniak-Magnesia auf ein über Schwefelsäure getrocknetes und gewogenes Filtrum sammeln und dann so lange über Schwefelsäure stehen lassen, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Sie behält dabei ihren ganzen Wassergehalt, und hat dann die Zusammensetzung $2MgO + NH^4O + AsO^5 + 12HO$. Das langwierige Trocknen wird etwas beschleunigt, wenn es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe geschieht, wobei ebenfalls der ganze Wassergehalt im Salze bleibt.

Digitized by Google

Levol hatte vorgeschlagen, den Niederschlag zu glühen, wodurch er seinen Gehalt an Wasser und an Ammoniak verliert, und sich in arseniksaure Magnesia, $2MgO + AsO^5$, verwandelt. In der That, wenn man den gut getrockneten Niederschlag während mehrerer Stunden einer sehr langsam von 100° bis 400° gesteigerten Temperatur aussetzt, und ihn dann allmälig vom dunkeln bis zum hellen Rothglühen erhitzt, so kann man es dahin bringen, dafs beim Erhitzen das Ammoniak sich verflüchtigt und kein Arsenik reducirt und verflüchtigt wird. Man erhält dann genau die berechnete Menge von reiner arseniksaurer Magnesia ($2MgO + AsO^5$). Wenn man indessen den getrockneten Niederschlag gleich anfangs stärker erhitzt, so wird durch das Ammoniak Arsenik reducirt und verflüchtigt, und man kann einen bedeutenden Verlust erhalten. Durch schnelles gelindes Erhitzen bis zum Rothglühen erhält man gewöhnlich nie mehr als 96 Proc., gewöhnlich nur 95 und 93, und bei gleich anfangs starkem Glühen nur 88 Proc. des Arseniks, das in dem Magnesiasalze enthalten war. — Das Glühen darf nicht in einem Platintiegel, sondern mufs in einem Porcellantiegel bewerkstelligt werden, weil ersterer durch reducirtes Arsenik stark angegriffen wird.

Abscheidung und Bestimmnng des Arseniks als Schwefelarsenik. — Durch Schwefelwasserstoffgas kann man das Arsenik, es mag als Arseniksäure oder als arsenichte Säure vorhanden sein, aus sauren Lösungen vollständig abscheiden und von den Substanzen trennen, welche durch Schwefelwasserstoffgas aus saurer Lösung nicht gefällt werden. Enthält eine Auflösung das Arsenik als arsenichte Säure, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer, und leitet dann Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis sie stark darnach riecht. Das Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ist nothwendig, weil aus einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas nicht alles Arsenik gefällt wird. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas entfernt man durch längeres mäfsiges Erwärmen, während dessen man zweckmäfsig Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet, um das Entweichen des Schwefelwasserstoffgases zu befördern. Es werden auf diese Weise die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen.

Enthielt die Auflösung neben der arsenichten Säure keine Verbindung, welche Schwefelwasserstoff zersetzt, wie z. B. Eisenoxyd, so ist der Niederschlag reines Schwefelarsenik von der Zusammensetzung AsS^3; man bringt ihn auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt, und dasselbe gewogen hat, so hat man häufig die kleine Menge des eingemengten Schwefels vom Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak getrennt, wodurch das Schwefelarsenik aufgelöst wird, der Schwefel aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Es bleibt indessen nicht die ganze Menge desselben vollständig zurück, sondern ein Theil wird durch die Auflösung des Schwefelarseniks in Ammoniak aufgelöst.

In den meisten Fällen ist es aber anzurathen, in dem erhaltenen Niederschlag das Arsenik zu bestimmen, da sich schon aus Schwefelwasserstoffwasser leicht etwas Schwefel abscheidet. Zu diesem Zwecke bringt man das Schwefelarsenik, welches man dann auf kein gewogenes Filtrum zu bringen braucht, gleich nach dem Filtriren und Auswaschen in ein Becherglas. Wenn man den Trichter mit dem Filtrum in geneigter Lage über das Becherglas hält, so läſst sich der Niederschlag mit Hülfe einer Spritzflasche und einer weichen Federfahne fast vollständig vom Filtrum abwaschen. Den Trichter stellt man jetzt wieder über das Becherglas, und wäscht das Filtrum, wie auch die Federfahne, mit etwas stark verdünntem und erwärmtem Natronhydrat aus, wodurch das noch anhaftende Schwefelarsenik leicht gelöst wird.

Durch Zusatz von mehr Natronhydrat bringt man nun alles Schwefelarsenik in dem Becherglase in Auflösung, erhitzt bis zum Kochen, und leitet durch die siedend heiſse Lösung so lange Chlorgas, bis sie Lackmuspapier bleicht. Es erfolgt dadurch eine vollständige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und des Arseniks zu Arseniksäure. Eine Ausscheidung von Schwefel findet dabei nur statt, wenn die Auflösung während des Durchleitens des Chlorgases nicht heiſs genug ist, oder wenn man gar zu wenig Natronhydrat angewendet hat. — Aus der Auflösung wird die Arseniksäure auf die S. 388 angegebene Weise als arseniksaure Ammoniak-Magnesia ausgeschieden.

Die Oxydation des Schwefelarseniks kann auch auf andere Weise bewirkt werden. Man bringt den Niederschlag gleich nach dem Auswaschen auf die oben angegebene Weise in eine nicht zu kleine Porcellanschale und trocknet ihn auf dem Wasserbade ein. Sodann bedeckt man die Schale mit einem passenden Uhrglase und bringt, anfangs in kleinen Portionen, eine nicht zu geringe Menge rauchender Salpetersäure hinein. Man muſs hierbei sehr vorsichtig sein, weil sonst, besonders wenn die Porcellanschale klein ist, leicht durch die anfangs sehr heftige Reaction der Salpetersäure ein Verlust entstehen kann. Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, erwärmt man gelinde auf einem Wasserbade, bis sich Alles gelöst hat, nimmt dann das Uhrglas fort und verdampft die Salpetersäure fast vollständig. Das am Filtrum festsitzende Schwefelarsen löst man durch etwas Ammoniak

auf, verdampft diese Lösung in einer kleinen Porcellanschale, behandelt den Rückstand mit etwas rauchender Salpetersäure und vereinigt diese Lösung mit der vorigen.

Statt der rauchenden Salpetersäure kann man auch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali anwenden. Man übergiefst das noch feuchte Schwefelarsenik, welches man auf die oben angegebene Weise vom Filtrum genommen hat, in einer Porcellanschale mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und fügt nach und nach chlorsaures Kali hinzu, während man auf einem Wasserbade gelinde erwärmt. Wenn sich Alles aufgelöst hat, oder wenn der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, was häufig geschieht, so dampft man bis fast zur Trocknifs ein, um die überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu verjagen. — Aus den durch Salpetersäure oder durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali erhaltenen Lösungen fällt man auf die angegebene Weise arseniksaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn sich bei der Oxydation des Schwefelarseniks etwas Schwefel ausgeschieden haben sollte, so thut man gut, diesen durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron, dem man etwas Salpeter zugesetzt hat, zu oxydiren, und aus der Lösung noch etwa vorhandene Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Wenn man Schwefelarsenik auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen hat, so kann man auch den Schwefelgehalt desselben bestimmen und das Arsenik aus dem Verlust berechnen. Man oxydirt den Niederschlag, so viel als sich ohne Reiben vom Filtrum trennen läfst, auf eine der beschriebenen Weisen zu Arseniksäure und Schwefelsäure, und fällt die letztere aus der sauren Lösung durch Chlorbaryum. Am besten bewirkt man zu diesem Zweck die Oxydation durch rauchende Salpetersäure, und entfernt den Ueberschufs derselben durch wiederholtes Eindampfen unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, bevor man die Schwefelsäure fällt. Das Filtrum mit dem noch anhaftenden Schwefelarsenik wird nach abermaligem Trocknen bei 100° gewogen, um aus dem Gewichtsverlust die Menge des zur Schwefelbestimmung angewendeten Schwefelarseniks zu erfahren.

Ist das Arsenik als Arseniksäure vorhanden, so geht die Fällung von Schwefelarsenik aus der sauer gemachten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sehr langsam vor sich, und die Flüssigkeit kann noch bedeutende Mengen von Arseniksäure enthalten, wenn sie auch mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist. Durch mäfsiges Erwärmen wird aber die Fällung des Schwefelarseniks beschleunigt, und man thut deshalb gut, die Auflösung während des Durchleitens des Schwefelwasserstoffgases zu erwärmen. Wenn die Flüssigkeit stark nach Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffgas riecht und sich das Schwefelarsenik gut absetzt, so dafs die Lösung ganz klar wird, so vertreibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff, wie bei der Fällung der arsenichten Säure angegeben ist, und filtrirt den Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit mufs man aber noch mit vielem Schwefelwasserstoffwasser versetzen und noch einige Zeit warm stellen, um zu sehen, ob sich noch Schwefelarsenik ausscheidet. Der erhaltene Niederschlag ist keine eigene Schwefelungsstufe des Arseniks, sondern ein Gemenge von AsS^3 und 2S.

Aus dem Gewichte des bei 100° getrockneten Niederschlages die Menge des Arseniks zu berechnen, ist nicht anzurathen, da derselbe viel beigemengten Schwefel enthalten kann, der sich aus dem Schwefelwasserstoffgas ausgeschieden hat, das so lange durch die Lösung hat geleitet werden müssen.

War nun überdies Königswasser oder Salpetersäure in der Flüssigkeit, wie dies der Fall ist, wenn man Arsenikverbindungen durch diese Säuren oxydirt hat, so wird dadurch die Menge des sich ausscheidenden Schwefels vermehrt, so dafs sie oft einige Procent betragen kann. Es ist daher nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung desjenigen Schwefelarseniks, das durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt ist.

Da es so schwierig ist, die Arseniksäure ganz vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik zu fällen, so thut man immer gut, nach Wöhler's Vorschlag, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, weil diese sich bei weitem leichter und vollständiger als Schwefelarsenik fällen läfst. Zu dem Ende erwärmt man vorsichtig die Arseniksäure enthaltende Flüssigkeit, während man nach und nach in kleinen Antheilen eine wässerige Auflösung von schweflichter Säure hinzufügt. Man mufs darauf so lange erhitzen, bis kein Geruch nach schweflichter Säure mehr wahrzunehmen ist. Man kann auch die Auflösung eines schweflichtsauren Alkalis auf gleiche Weise anwenden, nur mufs dann zugleich immer so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs das Salz vollständig zersetzt werden kann, hinzugefügt werden, wenn nicht etwa viel von dieser Säure in der arsenikalischen Flüssigkeit enthalten ist. — Nach der Verwandlung der Arseniksäure in arsenichte Säure wird letztere durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Statt der schweflichten Säure oder eines schweflichtsauren Alkalis kann man zur Zersetzung der Arseniksäure eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron unter Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure anwenden. Beim Erhitzen wird dadurch schon Schwefelarsenik gefällt; man fügt dann noch etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzu, um die etwa noch gelöste arsenichte Säure zu fällen. Es ist indessen zu be-

Digitized by Google

merken, dafs das gefällte Schwefelarsenik die Verbindung $As\,S^5$ ist, die oft noch mit vielem Schwefel gemengt sein kann. Der Niederschlag ist also schwerer durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vollständig zu oxydiren, als das Schwefelarsenik $As\,S^3$.

Aus einer Auflösung von Arsenik in Schwefelammonium kann durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelarsenik gefällt werden. Es ist aber anzurathen, die sauer gemachte Lösung noch längere Zeit mit Schwefelwasserstoff zu erwärmen, wie eine arseniksäurehaltige Lösung, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik gefällt werden soll (S. 392). Das Schwefelarsenik enthält beigemengten Schwefel und wird zur Bestimmung des Arseniks so behandelt, wie oben angegeben ist.

Verjagt man gleich nach dem Zusatz der Säure das Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen, so ist in der filtrirten Flüssigkeit gewöhnlich noch Arsenik enthalten. Dies ist besonders der Fall, wenn Arseniksäure in Schwefelammonium aufgelöst ist, weil die Arseniksäure dadurch bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam in Schwefelarsenik übergeführt wird. Durch Erhitzen wird diese Verwandlung beschleunigt, ist aber doch erst nach mehreren Stunden beendet.

Bestimmung der arsenichten Säure durch Goldchlorid. — Ist in einer Auflösung nur arsenichte Säure, nicht Arseniksäure, enthalten, so kann die Menge derselben sehr genau durch eine Goldauflösung bestimmt werden. Man wendet aber nicht eine Auflösung von Goldchlorid an, sondern die von Goldchloridnatrium oder -ammonium. Die Auflösung darf keine Salpetersäure enthalten; ein selbst grofser Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure ist aber weniger von Nachtheil. Hat man eine feste Verbindung zu untersuchen, die arsenichte Säure enthält, so wird diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann die Goldauflösung hinzugefügt. Man läfst das Ganze mehrere Tage hindurch stehen, sehr verdünnte Auflösungen an einem sehr mäfsig erwärmten Ort. Man hat hierbei nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie bei der Bestimmung der antimonichten Säure, wo durch die Ausscheidung der Antimonsäure leicht eine Ungenauigkeit im Resultat stattfinden kann (S. 298). — Das reducirte Gold setzt sich sehr langsam an die Wände des Becherglases an, und ist bisweilen schwer von denselben mechanisch abzunehmen, wenn sie nicht sehr glatt, sondern durch einen längeren Gebrauch etwas rauh geworden sind. Es versteht sich, dafs zu dem Versuche ein Ueberschufs der Goldauflösung angewandt und das Ganze während der langsamen Reduction sorgfältig bedeckt und gegen den Staub gut geschützt werden mufs, damit durch letzteren nicht schon eine Reduction des Goldes bewirkt wird. — Es ist anzurathen, die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit noch einige Zeit aufzubewahren; denn da die Aus-

Digitized by Google

scheidung des Goldes sehr langsam geschieht, so reducirt sich oft in der filtrirten Flüssigkeit noch eine geringe Menge desselben, welche bestimmt werden mufs.

Aus der Menge des reducirten Goldes wird die Menge der arsenichten Säure, die hierbei zu Arseniksäure oxydirt worden ist, berechnet. Diese Methode hat genaue Resultate gegeben; es ist jedoch wahrscheinlich, dafs, wenn die Goldchloridlösung sehr viel alkalisches Chlormetall enthält, die Resultate weniger genau ausfallen werden.

Maafsanalytische Bestimmung der arsenichten Säure. — Man macht die Auflösung der arsenichten Säure, wenn sie alkalisch ist, schwach sauer, setzt saures kohlensaures Natron hinzu bis zur alkalischen Reaction, und darauf, nach Zusatz von Stärkekleister, so lange von einer Auflösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt an freiem Jod man kennt, bis die Lösung blau wird. Die arsenichte Säure ist dann vollständig in Arseniksäure übergeführt, und aus der dazu verbrauchten Menge Jod läfst sich die Menge der arsenichten Säure berechnen. Diese Methode giebt genaue Resultate und ist der vermittelst Goldchlorid vorzuziehen.

Weniger empfehlenswerth als die schon beschriebenen Methoden, die arsenichte Säure und die Arseniksäure ihrer Menge nach zu bestimmen, ist eine ältere, auch noch jetzt zuweilen angewandte, nach welcher man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd fällt, das nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel ohne Filtrum schwach geglüht, und dann gewogen werden mufs. Dasselbe ist in Salpetersäure auflöslich; die Auflösung mufs daher, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali neutralisirt werden. Da hingegen in Essigsäure das arseniksaure Bleioxyd nicht auflöslich ist, so kann selbst die freie Arseniksäure, ohne neutralisirt zu sein, durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ganz gefällt werden. Man mufs aber, da man nicht mit Gewifsheit wissen kann, welche Verbindung der Arseniksäure mit dem Bleioxyd gefällt worden ist, die Menge des Bleioxyds in dem gewogenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen, was auf eine Weise leicht geschieht, die weiter unten beschrieben werden wird.

Ist aber Chlorwasserstoffsäure in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit vorhanden, so kann die Fällung durch eine Bleioxydauflösung nicht stattfinden. Es bilden sich alsdann Doppelsalze von arseniksaurem Bleioxyd und Chlorblei, welche durch Behandlung selbst mit sehr vielem Wasser nicht zersetzt werden können.

Bestimmung der Arseniksäure vermittelst Eisens. — Berthier hat eine Methode angegeben, die Arseniksäure ihrer Menge nach zu bestimmen, und zwar in Flüssigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure. und selbst

Digitized by Google

auch Alkalien enthalten können. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischem Eisen (Klaviersaitendraht) in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dafs dieses mit der Arseniksäure ein sehr basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd von Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen grofsen Ueberschufs von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt, allein das Auswaschen wird erleichtert, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hiebei mufs man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden; denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak ein Theil der Arseniksäure zu arsenichter Säure und zu metallischem Arsenik reducirt werden und verloren gehen, was übrigens auch bei gröfster Vorsicht stattzufinden scheint. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dafs bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre, worauf man um so mehr aufmerksam sein mufs, da man, um die Schwefelsäure zu vertreiben, beim Glühen nicht kohlensaures Ammoniak anwenden darf.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure; denn was derselbe mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch ist hierbei zu bemerken, dafs jedes geschmeidige Eisen noch eine geringe Menge Kohle enthält. Der Kohlegehalt des Klaviersaitendrahts beträgt ungefähr ein viertel Procent.

Diese Methode darf man aber nicht anwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde enthalten sind, auch wenn diese von einem Ueberschusse von Ammoniak nicht gefällt werden. Ebenso darf keine Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde in der Flüssigkeit enthalten sein. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zu der Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksaure Eisenoxyd vom

Digitized by Google

Ammoniak aufgelöst wird. Ein grofser Ueberschufs von Eisenoxyd hingegen ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Auf zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure bestimmt werden, nachdem dieselbe vermittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt ist.

Die Methode von Berthier hat den Nachtheil, dafs die Mengung des basisch arseniksauren Eisenoxyds mit überschüssigem Eisenoxyd beim Glühen, auch wenn dies mit Vorsicht geschieht, Arsenik verlieren kann, wenn noch Spuren von Ammoniak und ammoniakalischen Salzen in derselben enthalten sind, und dafs sie oft nicht vollkommen ausgewaschen werden kann; denn beim letzten Auswaschen löst sich in dem Waschwasser oft etwas arseniksaures Eisenoxyd auf und färbt dasselbe schwach röthlich, was auch nicht dadurch zu vermeiden ist, dafs man zu dem Waschwasser etwas Ammoniak setzt.

v. Kobell hat die Methode von Berthier auf eine Weise modificirt, wodurch sie auch dann anwendbar ist, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit viele Metalloxyde enthalten sind, und zwar solche, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure Baryterde aus ihren Auflösungen nicht gefällt werden können. Man setzt zur Lösung der arseniksauren Verbindung, wie bei der Berthier'schen Methode, eine gehörige Menge von salpetersaurer Eisenoxydlösung, deren Eisengehalt man kennt, fällt das Ganze nicht mit Ammoniak, sondern durch einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde, wobei alle Erwärmung vermieden werden mufs. Es wird die Arseniksäure vollständig mit dem Eisenoxyd ausgefällt, und nichts von den übrigen Metalloxyden mit niedergeschlagen. Die Fällung kann vollständig durch kaltes Wasser ausgewaschen werden, ohne dafs etwas vom Niederschlage sich im Waschwasser auflöst. Waren die zu analysirenden Verbindungen ganz eisenfrei, so wird der ausgewaschene und gelinde geglühte Niederschlag gewogen; man löst ihn darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren, berechnet man die der kohlensauren Baryterde und zieht diese von dem Gewichte des ersten Niederschlags ab.

v. Kobell räth, um den Niederschlag, der durch die kohlensaure Baryterde hervorgebracht wird, nicht unnützer Weise zu voluminös zu machen, in den Fällen, wo es mehr auf eine Scheidung der Arseniksäure von Metalloxyden, als auf eine quantitative Bestimmung der Säure ankommt, die arseniksaure Verbindung mit einer Auflösung von Kalihydrat zu behandeln, um den gröfsten Theil der Arseniksäure auszuziehen. Es kann dies natürlich nur dann geschehen, wenn die Me-

Digitized by Google

talloxyde in Kalilösung unlöslich sind. Der unlösliche Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst; es wird nun eine weit geringere Menge von Eisenoxydauflösung erfordert, um die Abscheidung der noch darin enthaltenen Arseniksäure zu bewirken.

Bestimmung der Arseniksäure vermittelst Uranoxyd. — Man hat von Zeit zu Zeit noch andere Methoden vorgeschlagen, die Arseniksäure zu fällen, von denen ich indessen hier nur noch die von Werther erwähnen will. Sie besteht darin, die Auflösung der Arseniksäure mit einer Auflösung von Kalihydrat im Ueberschufs zu versetzen, darauf mit Essigsäure zu übersättigen, wodurch eine klare Lösung entstehen mufs, und sodann eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd hinzuzufügen. Es fällt dann stets eine bestimmte Verbindung der Arseniksäure mit Uranoxyd heraus, die in Wasser, in Essigsäure und in Salzauflösungen, namentlich in einer Salmiaklösung, unlöslich ist. Man mufs die Arseniksäure mit der Kalilösung, vor der Uebersättigung mit Essigsäure, kochen. Wenn man die Arseniksäure mit einem Ueberschufs von essigsaurer Uranoxydauflösung gefällt hat, so ist indessen das gefällte arseniksaure Uranoxyd so fein vertheilt, dafs es, sobald man es auszuwaschen anfängt, milchicht durch das Filtrum geht. Dieser Uebelstand läfst sich dadurch beseitigen, dafs man zum Auswaschen sich einer verdünnten Auflösung von Chlorammonium bedient, und das Chlorammonium durch mit Alkohol vermischtes Wasser (1 Vol. Alkohol mit 8 bis 9 Vol. Wasser) auswäscht. Der Niederschlag wird bei gelinder Wärme (im Wasserbade) vollkommen getrocknet, sorgfältig vom Filtrum genommen, das Filtrum für sich verbrannt, und der Niederschlag im Porcellantiegel längere Zeit einer schwachen Glühhitze, welche aber die Rothglühhitze nicht erreichen darf, ausgesetzt. Es bleibt wasserfreies arseniksaures Uranoxyd ($2U^2O^3 + AsO^5$) zurück, aus dessen Gewicht man das der Arseniksäure berechnet.

Bei Anwendung dieser Methode sind aber mehrere Umstände zu berücksichtigen. Es darf kein Ammoniaksalz in der zu fällenden Lösung enthalten sein, weil sonst in dem arseniksauren Uranoxyd Ammoniak enthalten ist, durch welches beim Erhitzen des Niederschlags schon bei nicht zu hoher Temperatur durch Reduction arsenichte Säure entweicht. Es dürfen ferner keine alkalische Erden vorhanden sein, indem diese zum Theil mit gefällt werden. Es mufs, wie schon oben erwähnt, das zu untersuchende arseniksaure Salz in Essigsäure löslich sein. Die Bestimmung der Arseniksäure nach dieser Methode beschränkt sich daher nur auf die Fälle, dafs entweder reine Arseniksäure, oder arseniksaure Alkalien in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten sind. Aber auch wenn letztere als saure Salze vorhanden sind, mufs die Auflösung mit Kalilösung übersättigt und gekocht werden.

Digitized by Google

Wenn auch diese Methode vielleicht der von Berthier deshalb vorzuziehen sein sollte, weil sie einfacher ist, so steht sie doch in allen Fällen der nach, die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen, welche unstreitig, wenn man die oben angegebenen Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, die beste und bequemste bleibt, zumal da sie, auch bei Gegenwart von Säuren und Basen mannigfaltiger Art, angewandt werden kann.

Trennung des Arseniks vom Chrom, Titan, Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Mangan und von den Erden. — Die Trennung der arsenichten Säure von diesen Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht gewöhnlich durch dieses Gas. Bei der Fällung des Schwefelarseniks verfährt man so, wie S. 390 angegeben ist.

Die Arseniksäure kann von den genannten Metalloxyden auf gleiche Weise geschieden werden, nachdem man sie vorher nach der oben S. 393 beschriebenen Methode vermittelst schweflichter Säure in arsenichte Säure verwandelt hat. Es ist diese Verwandlung der Arseniksäure in arsenichte Säure nicht zu unterlassen, da oft die Arseniksäure von den genannten Metalloxyden selbst aus sehr sauren Auflösungen gar nicht durch Schwefelwasserstoffgas geschieden werden kann, was z. B., nach Wöhler, der Fall ist, wenn Zinkoxyd und Arseniksäure in einer sauren Lösung enthalten sind. Durch Schwefelwasserstoffgas wird dann der ganze Zinkgehalt bei hinreichend vorhandener Arseniksäure als ein gelbes Pulver gefällt.

Ist das Arsenik in regulinischem Zustande mit den oben genannten Metallen verbunden, so wird die Legirung am besten in gepulvertem Zustande in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Besser noch ist es, die gepulverte Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln, weil man nach der Entfernung des freien Chlors die gebildete Arseniksäure leichter durch schweflichte Säure reduciren kann, als wenn die Auflösung Salpetersäure enthält. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so thut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs ist, mit Wasser zu verdünnen, weil sonst beim Erkalten leicht arsenichte Säure herauskrystallisirt. Ueberhaupt hat die Anwendung der Salpetersäure den Nachtheil, dafs sie zu wenig arsenichte Säure auflöst, und wenn daher in der metallischen Verbindung sehr viel Arsenik enthalten ist, so krystallisirt, ehe die ganze Menge derselben zersetzt worden, arsenichte Säure in der Flüssigkeit, und bedeckt den nicht zersetzten Theil, der dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Wenn Arsenik mit Metallen verbunden ist, welche in sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle ge-

Digitized by Google

fällt werden, wie mit Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan, und wenn die Verbindung zugleich Spuren von Kupfer, Wismuth, oder von einem andern Metalle enthält, das, wie Arsenik selbst, aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niedergeschlagen werden kann, so ist es am besten, durch die mit Wasser verdünnte saure Auflösung der Arsenikverbindung, ohne die Arseniksäure vorher zu arsenichter Säure zu reduciren, während einer sehr kurzen Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurchzuleiten, oder zu derselben etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen; es fällt dadurch die geringe Menge von Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w. mit etwas Schwefelarsenik verbunden, nieder. Man filtrirt diese, behandelt sie sogleich mit dem Filtrum mit Königswasser oder mit Salpetersäure, wodurch sie sich auflösen, und wobei etwas Schwefel abgeschieden werden kann, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w. bleiben dabei ungelöst, während Schwefelarsenik aufgelöst wird. Diese Auflösung kann man zu der sauren Auflösung setzen, und dann alles Arsenik als Schwefelarsenik fällen.

Ehemals hat man sogar Kupferoxyd, Wismuthoxyd und ähnliche Oxyde von der Arseniksäure auf die Weise quantitativ geschieden, dafs man durch die sauer gemachte Auflösung Schwefelwasserstoffgas leitete, und die gefällten Schwefelmetalle schnell, nachdem sie sich gebildet hatten, filtrirte. Diese Methode konnte in der That ein annäherndes Resultat geben, aber nur wenn Arseniksäure, nicht aber, wenn arsenichte Säure in der Auflösung enthalten war.

Die Trennung der Arseniksäure von den meisten der genannten Oxyde, und selbst von den Erden, wenigstens von den alkalischen, kann sehr gut auf die Weise geschehen, dafs man die Verbindung in gepulvertem Zustande mit drei Theilen von trockenem kohlensaurem Natron mengt und das Gemenge schmelzt. Die Arseniksäure verbindet sich dann gänzlich mit dem Natron, während das Metalloxyd oder die alkalische Erde ausgeschieden wird, wenn dieselben nicht in dem Ueberschufs des kohlensauren Natrons auflöslich sind. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dasselbe das arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Natron auf, und das Metalloxyd und die alkalische Erde bleiben, letztere gewöhnlich in kohlensaurem Zustande, ungelöst zurück.

Durch die Methode kann in sehr vielen Fällen eine vollkommene Scheidung bewirkt werden, die durchaus nicht erfolgen würde, wenn man die Lösung der arseniksauren Metalloxyde in einer Säure mit einem Uebermaafs einer Lösung eines kohlensauren Alkalis fällte. Denn in diesem Falle enthält das gefällte Metalloxyd eine geringere oder gröfsere Menge von Arseniksäure, auch wenn das Ganze erhitzt oder

Digitized by Google

gekocht wird. Auch selbst wenn man statt der Lösung des kohlensauren Alkalis eine Lösung von Kalihydrat anwenden wollte, so würde durch diese zwar dem Metalloxyde immer mehr Arseniksäure, aber doch nicht die ganze Menge derselben entrissen werden.

Manche der oben erwähnten Metalloxyde und Erden geben, in ihrer Verbindung mit Arseniksäure, mit kohlensaurem Natron eine sehr schwer schmelzbare Masse. Die vollständige Zersetzung erfolgt aber nur, wenn das Ganze in einem vollkommenen Flufs gewesen ist. Zu diesen gehört namentlich die arseniksaure Kalkerde. Wenn man aber statt des reinen kohlensauren Natrons kohlensaures Kali-Natron anwendet, welches bei weitem leichter schmelzbar ist, so erfolgt die Schmelzung, und dadurch auch die vollständige Zersetzung bei einer weit niedrigeren Temperatur.

Aber diese Methode ist wegen der Materie der Gefäfse, die man anzuwenden gezwungen ist, nicht gut ausführbar. Wendet man einen kleinen Porcellantiegel an, so wird aus demselben durch die Einwirkung des schmelzenden Alkalis zu viel Kieselsäure und Thonerde aufgenommen; die Glasur wird fast ganz aufgelöst. Nimmt man statt dessen einen Platintiegel, so wird das Platin durch die gemeinschaftliche Einwirkung des arseniksauren Alkalis und der Gase der Lampe so stark angegriffen, dafs es bisweilen durch das Glühen durchlöchert werden kann. Man vermindert zwar die Gefahr, den Platintiegel zu verderben, wenn man dem kohlensauren Alkali etwas salpetersaures Alkali beimengt, wodurch die Masse auch schmelzbarer wird, aber es ist in jedem Falle diese Methode nur anzuwenden, wenn sehr wenig Arseniksäure in der zu untersuchenden Verbindung enthalten ist.

Bei einigen wenigen arseniksauren Salzen kann man die Arseniksäure von den Basen trennen, wenn man sie im ungeglühten und fein zertheilten Zustande mit einer Lösung von Alkalihydrat kocht. Es gelingt dies besonders beim arseniksauren Kupferoxyd und beim arseniksauren Eisenoxyd; es gelingt aber nicht beim arseniksauren Manganoxydul, auch nicht beim arseniksauren Zinkoxyd, wenn letzteres mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht wird, selbst auch dann nicht, wenn diese arseniksauren Salze wiederum in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit einem Ueberschufs von Kalihydrat oder von kohlensaurem Alkali lange und anhaltend gekocht werden.

Vom Nickel, Kobalt und Mangan kann die Arseniksäure fast vollständig dadurch getrennt werden, dafs man die Verbindung in Chlorwassersäure auflöst, und die Auflösung nach Uebersättigung mit Kalihydrat unter Zusatz von Chlorwasser oder unterchlorichtsaurem Natron, oder während man Chlorgas durchleitet, längere Zeit kocht, wodurch die Superoxyde der genannten Metalle mit nur Spuren von Arseniksäure, welche sich durch nachheriges Auswaschen nicht entfer-

nen läfst, abgeschieden werden. Bei Gegenwart von Mangan bildet sich auch Uebermangansäure, weshalb man in diesem Falle vor dem Filtriren die Lösung noch einige Zeit mit etwas Alkohol kochen mufs; es wird dadurch die Uebermangansäure vollständig zersetzt. Wendet man statt des Kalihydrats kohlensaures Natron an, so enthalten die ausgewaschenen Superoxyde etwas mehr Arseniksäure, aber doch immer nur eine sehr geringe Menge.

Die Verbindungen des metallischen Arseniks mit den Metallen der oben genannten Oxyde kann man auf eine für die Analyse vortheilhafte Weise zersetzen, wenn man eine gewogene Menge derselben in fein gepulvertem Zustande mit dem vier- bis fünffachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali erst innig mengt, und dann schmelzt. Geschieht dies in einem Porcellantiegel, so wird derselbe angegriffen und die geschmolzene Masse verunreinigt; wenn die Menge des Arseniks in der Verbindung nur gering ist, so kann es in einem Platintiegel geschehen, auf dessen Boden man etwas kohlensaures Alkali gelegt hat. Das Schmelzen geschieht ohne Feuererscheinung, und unter mäfsigem Aufblähen der Masse. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser behandelt, wodurch arseniksaures Alkali aufgelöst wird, während das Oxyd des Metalls, welches mit dem Arsenik verbunden war, ungelöst zurückbleibt. Nach dem Auswaschen löst man das Metalloxyd, das gewöhnlich noch etwas Alkali enthält, in Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt die Menge desselben nach Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben sind. Das Arsenik wird in der Lösung des arseniksauren Alkalis durch ein Magnesiasalz auf die oben S. 388 angeführte Weise bestimmt. Wenn aber in der Verbindung die Menge des Arseniks bedeutend gewesen ist, so ist immer beim Schmelzen, auch wenn es mit aller Vorsicht ausgeführt ist, etwas Arsenik verflüchtigt worden, was man schon durch den knoblauchartigen Geruch bemerken kann, der während des Schmelzens entwickelt wird. In diesem Falle ist es daher besser, lieber eine andere Methode der Zerlegung anzuwenden, was um so mehr anzurathen ist, da mit der gröfseren Menge des Arseniks in der Verbindung die Gefahr steigt, den Platintiegel zu verderben.

In sehr vielen Fällen können die Verbindungen sowohl des Arseniks mit Metallen, als auch der Arseniksäure und der arsenichten Säure mit Metalloxyden nach einer besseren Methode, als die angeführten sind, zerlegt werden. Man mengt die fein geriebenen Verbindungen mit drei Theilen kohlensauren Natron und drei Theilen Schwefel, und schmelzt das Gemenge in einem gut bedeckten Porcellantiegel. Wenn der überschüssige Schwefel fortgedampft, und der Inhalt vollkommen geschmolzen ist, läfst man den Tiegel bei aufgelegtem Deckel vollständig erkalten, und behandelt dann die Masse mit Wasser, durch

Digitized by Google

welches das alkalische Schwefelsalz des Arseniks sich vollständig auflöst, während die Schwefelverbindungen des mit dem Arsenik verbunden gewesenen Metalls ungelöst zurückbleiben. Man hat bei Anwendung dieser Methode den grofsen Vortheil, dafs der Porcellantiegel hierbei gar nicht angegriffen wird. — Aus der Auflösung des alkalischen Schwefelsalzes kann das Schwefelarsenik durch eine verdünnte Säure gefällt werden, was aber, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Es ist deshalb besser, die concentrirte alkalische Auflösung des Schwefelarseniks mit Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, zu der sauren Flüssigkeit, ohne das gefällte Schwefelarsenik abzufiltriren, nach und nach chlorsaures Kali hinzuzusetzen und das Ganze zu erwärmen. Wenn der Schwefel, der hierbei gewöhnlich ausgeschieden wird, sich zusammengeballt hat, so nimmt man ihn aus der Lösung und oxydirt ihn in einem Reagirglase durch längeres gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure. Man kann auch zu der Lösung des Schwefelarseniks in Schwefelnatrium Natronhydratlösung hinzufügen, sie bis fast zum Kochen erhitzen und Chlorgas hindurchleiten, um das Arsenik in Arseniksäure zu verwandeln. — Aus der Lösung wird darauf die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Will man in den metallischen Verbindungen des Arseniks mit Metallen das Arsenik durch den Verlust bestimmen, so geschieht dies sehr vortheilhaft auf die Weise, dafs man dieselben in gepulvertem Zustande mit Schwefelpulver mengt und das Gemenge in einem Strome von Wasserstoffgas glüht. Das Arsenik wird vollständig als Schwefelarsenik verjagt, während das mit dem Arsenik verbundene Metall als Schwefelverbindung zurückbleibt. Diese Methode ist weiter unten ausführlich beschrieben.

Man kann die Arseniksäure von allen den Oxyden, welche aus ihren Auflösungen, wenn zu denselben Weinsteinsäure gesetzt ist, durch Alkalien nicht gefällt werden, auf folgende Weise trennen und ihrer Menge nach bestimmen: Man löst die arseniksaure Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und setzt zu der Auflösung eine so grofse Menge von Weinsteinsäure, dafs durch nachherige Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Ein zu reiches Uebermaafs der Weinsteinsäure aber ist zu vermeiden. Man fällt dann aus der ammoniakalischen Lösung die Arseniksäure auf die S. 388 angegebene Weise als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. Die Ausscheidung derselben findet um so rascher und um so vollständiger statt, je mehr freies Ammoniak und je mehr Alkohol die Lösung enthält; aber mit der Menge des freien Ammoniaks wächst auch die Gefahr, dafs sich Magnesia ausscheidet, und durch Zusatz einer zu grofsen Menge von Alkohol können auch andere Salze gefällt werden.

Digitized by Google

Den Niederschlag behandelt man so, wie S. 389 angegeben ist. Meistens ist aber anzurathen, ihn nach dem Filtriren und Auswaschen noch feucht in etwas Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und nach Zusatz von wenig Weinsteinsäure nochmals durch Ammoniak und Alkohol zu fällen. Dadurch wird er sowohl von etwa mit gefällter Magnesia als auch von geringen Mengen der vorhandenen Metalloxyde, welche den zuerst erhaltenen Niederschlag häufig etwas färben, vollständig gereinigt.

Die Bestimmung der Metalloxyde ist bei dieser Methode, wegen der Anwesenheit der Weinsteinsäure, mit Schwierigkeiten verknüpft. Lassen sich die Metalloxyde aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällen, so wählt man diese Methode, wobei aber immer zu berücksichtigen ist, dafs die gefällten Schwefelmetalle etwas Magnesia enthalten können. Will man die Metalloxyde frei von Weinsteinsäure erhalten, deren Gegenwart die richtige Bestimmung der Metalloxyde erschwert, und zum Theil verhindert, so mufs man die von der arseniksauren Ammoniak-Magnesia filtrirte Flüssigkeit abdampfen, und die trockene Masse an der Luft glühen, um die Weinsteinsäure zu zerstören. In dem geglühten Rückstande ist neben den Metalloxyden noch Magnesia enthalten, von welcher sie zu trennen sind.

Die Oxyde, von denen die Arseniksäure auf diese Weise getrennt werden kann, sind Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Cadmiumoxyd, die Oxyde des Eisens und Mangans, Uranoxyd, Chromoxyd (doch erfordert die Gegenwart der beiden letzteren eine grofse Menge von Weinsteinsäure, um durch Ammoniak unfällbar gemacht zu werden) und Thonerde.

Die Verbindungen des Arseniks mit den Metallen der genannten Oxyde können theils durch Königswasser, theils durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali oxydirt, und aus der Auflösung die Arseniksäure von den Metalloxyden nach der beschriebenen Methode getrennt werden.

Trennung der Arseniksäure von Basen vermittelst des salpetersauren Quecksilberoxyduls. — Man verfährt grade so, wie es später bei der Trennung der Phosphorsäure von Basen angegeben ist, sowohl wenn man die Lösung in Salpetersäure mit metallischem Quecksilber abdampft, als wenn man die neutralisirte Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, und es können auch alle die Basen auf diese Weise von der Arseniksäure getrennt werden, welche bei der Phosphorsäure angegeben sind. Die Menge der Arseniksäure läfst sich aber bei Anwendung dieser Methode nicht auf eine ähnliche Weise bestimmen, wie es weiter unten bei der Phosphorsäure gezeigt ist. Es ist nämlich nicht möglich, das Unge-

Digitized by Google

löste mit kohlensaurem Natron zu glühen und zu schmelzen, um die ganze Menge der Arseniksäure an Natron gebunden zu erhalten, aus welcher Verbindung man die Säure nach der Auflösung in Wasser durch ein Magnesiasalz abscheiden könnte. Das Glühen dürfte auch nicht in einem Platintiegel vorgenommen werden, der dadurch heftig angegriffen werden würde. Eben so wird aber auch ein Porcellantiegel, wenn in ihm kohlensaures Alkali geschmolzen wird, angegriffen. Auf nassem Wege das unlösliche arseniksaure Quecksilberoxydul durch eine Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali zu zersetzen, glückt nicht. Die Zersetzung geschieht nur, wenn man die Lösung des kohlensauren Alkalis mit dem arseniksauren Quecksilberoxydul erhitzt, wodurch zwar eine Zersetzung erfolgt, das Quecksilberoxydul aber zum Theil in Oxyd und in Metall sich zersetzt, und vom ersteren viel aufgelöst bleibt. Uebersättigt man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, und darauf mit Ammoniak, so wird etwas Arseniksäure in Verbindung mit Quecksilberoxyd und Ammonium gefällt, so dafs man nicht die ganze Menge der Arseniksäure erhält, wenn man darauf dieselbe als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällt. Jedenfalls ist es etwas umständlich, die Arseniksäure so vollständig von dem Quecksilberoxydul zu trennen, dafs man sie leicht ihrer Menge nach bestimmen kann. Man mufs sich daher bei dieser Methode begnügen, die Arseniksäure aus dem Verluste zu finden, wenn man die Menge der Base mit Genauigkeit bestimmt hat.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den genannten Metalloxyden können auf ähnliche Weise analysirt werden. Die arsenichte Säure verwandelt sich in ihnen durch die Behandlung mit Salpetersäure und durch das Abdampfen im Wasserbade bis zur Trocknifs in Arseniksäure, und wird durch das Quecksilberoxydul vollständig von der Base getrennt.

Weniger genaue Resultate giebt eine ältere Methode, die Auflösung der arseniksauren Salze in Salpetersäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd bis zur Trocknifs abzudampfen, und die trockene Masse mit Wasser zu behandeln, wobei arseniksaures Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Nicht immer hat der Rückstand die Zusammensetzung: $2PbO + AsO^5$, so dafs man denselben noch weiter untersuchen mufs.

Löst sich die Verbindung in Essigsäure auf, so kann auch die Fällung des arseniksauren Bleioxyds durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd stattfinden, ohne dafs man abzudampfen braucht. Aber auch von dieser Methode gilt das eben Gesagte.

Chlorwasserstoffsäure darf in beiden Fällen nicht vorhanden sein (S. 395).

Trennung der Arseniksäure von den Basen vermittelst Schwefelsäure und Alkohol. — Von fast allen Basen kann man

Digitized by Google

die Arseniksäure auch durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol trennen. Da aber die meisten schwefelsauren Oxyde in Verbindung mit schwefelsaurem Ammoniak unlöslicher in Alkohol sind, als für sich allein, so verfährt man hierbei auf folgende Weise: Das arseniksaure Salz wird in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure bei sehr gelinder Temperatur so lange behandelt, bis die Masse einen dicken Syrup bildet; man setzt darauf eine dem angewandten Salze gleiche Menge von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, und erhitzt wiederum so lange, bis der gröfste Theil der überschüssigen Säure sich verflüchtigt hat. Nach dem Erkalten wird die zähflüssige Masse in der möglichst geringsten Menge Wasser bei sehr gelinder Erwärmung aufgelöst, und die Lösung in eine grofse Menge von Alkohol vom specif. Gewicht 0,8 gegossen, wodurch sich sogleich ein fein krystallinisches Pulver abscheidet, das aus dem schwefelsauren Doppelsalze des Oxyds und des Ammoniaks, so wie aus dem überschüssigen schwefelsauren Ammoniak besteht. Die Arseniksäure und die überschüssige Schwefelsäure lösen sich in dem Alkohol auf.

Es ist unbedingt nöthig, die mit schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelsäure behandelte Masse erst in sehr wenigem Wasser zu lösen, und nicht sogleich mit Alkohol zu übergiefsen; denn wenn man kein Wasser anwendet, so bildet sich eine harte Masse, die selbst nach mehrtägigem Digeriren mit Alkohol nicht aufgeweicht und von ihm durchdrungen werden kann.

Wenn das Ganze zwölf Stunden hindurch gestanden, und der Niederschlag sich abgesetzt hat, kann man auch noch Aether hinzusetzen, wodurch kleine Mengen der etwa aufgelösten schwefelsauren Salze vollständig gefällt werden; es entsteht indessen durch den Zusatz des Aethers gewöhnlich keine neue Trübung, und in den meisten Fällen mag derselbe überflüssig sein.

Der Niederschlag wird filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Man trocknet ihn, und glüht ihn so lange, bis alles schwefelsaure Ammoniak verjagt ist, und das Gewicht des Rückstandes sich nicht mehr verändert. Da aber die meisten schwefelsauren Metalloxyde durch starkes Erhitzen einen Theil ihrer Schwefelsäure verlieren können, so ist es besser, die Base aus dem Rückstande nach Auflösung desselben in Wasser und einem Zusatze einer Säure nach Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind, zu bestimmen.

Am wenigsten vollständig werden die Verbindungen mit dem Eisenoxyd und der Thonerde nach dieser Methode zerlegt. Bei der Untersuchung der arseniksauren Magnesia nach dieser Methode war das erhaltene Resultat ein sehr genaues.

Aus der Lösung kann man nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction den gröfsten Theil des Alkohols durch Abdampfen

Digitized by Google

verjagen und dann, wie S. 388 angegeben ist, die Arseniksäure durch Magnesiasalz fällen.

Bestimmung der Metalloxyde in arseniksauren Verbindungen und in Arsenikverbindungen als Schwefelmetalle. — In sehr vielen Verbindungen der Arseniksäure mit Metalloxyden kann man die Menge der Arseniksäure sehr genau durch den Verlust auf die Weise bestimmen, dafs man sie mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, wodurch die Arseniksäure zu Arsenik reducirt und verflüchtigt wird, während die Base sich in Schwefelmetall verwandelt, welches gewogen wird. Dies ist bei den Verbindungen der Arseniksäure mit denjenigen Metalloxyden der Fall, welche in Schwefelmetalle von einer bestimmten Zusammensetzung verwandelt werden, wenn man sie mit Schwefel gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, also bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Bleis und des Kupfers.

Man bedient sich zu diesen Versuchen des S. 77 abgebildeten Apparats. Es ist hierbei zu bemerken, dafs man bei diesen Versuchen den Porcellantiegel nicht mit einem durchbohrten Platindeckel bedecken darf, weil durch die sich verflüchtigenden Arsenikdämpfe das Platin so spröde und brüchig wird, dafs man selbst fürchten mufs, dafs Stücke des brüchigen Arsenik-Platins in den Tiegel während des Versuchs fallen können. Man nimmt daher zur Bedeckung des Porcellantiegels einen durchbohrten Porcellandeckel. Es versteht sich, dafs man diese Versuche in einem abgeschlossenen Raume mit gutem Zuge anstellt, um nicht durch die Arsenikdämpfe zu leiden.

Man mengt die arseniksaure Verbindung mit gepulvertem reinem Schwefel, und verfährt so, wie bei der Bestimmung der genannten Metalloxyde als Schwefelmetalle. Man kann die arseniksauren Verbindungen im lufttrocknen wasserhaltigen Zustande, oder nach gelindem Glühen in wasserfreiem Zustande anwenden. Gewöhnlich ist schon, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel gut gemengt hat, nach dem ersten Glühen im Wasserstoffgasstrome die Umwandlung des Metalloxyds in Schwefelmetall ganz vollendet; es ist indessen nöthig, die Operation zu wiederholen, bis das Gewicht des Tiegels bei zwei Wägungen dasselbe bleibt.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate, aber nur bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den oben genannten Metalloxyden. Die erhaltenen Schwefelmetalle sind ganz frei von Arsenik. Wenn man das arseniksaure Eisenoxyd auf diese Weise in Schwefeleisen verwandelt, so bleibt bisweilen, wenn man nicht eine hinreichende Hitze angewendet hat, eine Spur von Arsenik beim Schwefeleisen.

Die Verwandlung dieser arseniksauren Basen in Schwefelmetalle

Digitized by Google

gelingt schon vollkommen, wenn man dieselben mit Schwefelpulver gemengt, in einem bedeckten Porcellantiegel glüht. Es ist indessen schon bemerkt worden, dafs man auf diese Weise die Schwefelmetalle nicht rein erhält. Sie enthalten alle einen kleinen Ueberschufs von Schwefel, den sie aber durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vollständig verlieren. Auch die Verbindungen der Arseniksäure mit dem Nickeloxyd und dem Kobaltoxyd verlieren durch Glühen mit Schwefel ihren Arsenikgehalt vollständig, und werden in Schwefelmetalle verwandelt, aber aus deren Gewicht kann man nicht das des Nickels und des Kobalts berechnen (S. 126).

Eben so, wie in den arseniksauren Metalloxyden kann auch in den Verbindungen der arsenichten Säure mit den genannten Basen durch diese Methode die Menge des Metalls als Schwefelverbindung bestimmt werden.

Es sind aber nicht nur die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Metalloxyden, welche auf diese Weise in Schwefelmetalle verwandelt werden können, sondern auch die Verbindungen des metallischen Arseniks mit den Metallen der oben erwähnten Oxyde, wie das Arsenikeisen und der Arsenikkies. Das erhaltene Schwefeleisen FeS kann bisweilen eine Spur von Arsenik enthalten, besonders wenn die Substanz vorher nicht fein gepulvert war oder wenn man nicht stark genug geglüht, und die Operation unter Zusetzen von neuem Schwefel nicht wiederholt hat. Auch die Verbindungen des Arseniks mit Kobalt (Speiskobalt) und mit Nickel (die gewöhnliche Nickelspeise) werden vollständig in Schwefelverbindungen (aber von keiner bestimmten Zusammensetzung) verwandelt, die kein Arsenik enthalten. — Bemerkenswerth ist es, dafs der Glanzkobalt oder die Verbindung von Schwefelkobalt und von Arsenikkobalt mit Schwefel gemengt durch Glühen seinen Arsenikgehalt fast gar nicht verliert.

Trennung des Arseniks vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei und Cadmium. — Diese Trennung wird gewöhnlich durch Schwefelammonium bewirkt. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht, und mit einer hinlänglichen Menge Schwefelammoniums versetzt. Wenn die Menge des Arseniks beträchtlich ist, läfst man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschufs von Schwefelammonium digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Bei grofsen Quantitäten von Arsenik ist es besser, die Schwefelmetalle in einem lose verkorkten Kolben mehrere Stunden lang mit dem Schwefelammonium in einem Wasserbade zu erhitzen. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium gesetzt ist, ausgewaschen. In diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden,

Digitized by Google

die im Vorhergehenden angeführt sind. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure Schwefelarsenik fällen, was aber, wie schon S. 394 bemerkt ist, seine Schwierigkeiten hat, weshalb man besser die Auflösung auf einem Wasserbade eindampft, den Rückstand durch Erwärmen mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von Natronhydrat auflöst, und diese Lösung nach der Verjagung des Ammoniaks kochend heifs mit Chlorgas behandelt (S. 391). Man kann den Rückstand auch mit rauchender Salpetersäure behandeln, um das Schwefelarsenik zu oxydiren, wobei man aber sehr vorsichtig sein mufs. Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen auf diese Weise mufs indessen nur dann gewählt werden, wenn keine andere sichere Methode der Scheidung angewandt werden kann. Sie ist bisweilen keine ganz vollständige, besonders wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit mit Schwefelammonium hat digeriren lassen. Es ist dies namentlich der Fall, wenn Kupferoxyd von Arseniksäure oder arsenichter Säure getrennt werden soll. Manchmal bleibt etwas Schwefelkupfer im alkalischen Schwefelmetall aufgelöst, es ist dies übrigens weniger der Fall, wenn die Trennung durch Schwefelnatrium, als wenn sie durch Schwefelammonium geschieht.

Auf dieselbe Weise kann man von den Säuren des Arseniks auch die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelammonium nicht aufgelöst werden. Aber sicherer ist es immer, diese Verbindungen nach der oben S. 402 angeführten Methode durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron zu zerlegen, wodurch in jedem Falle die Trennung vollständiger von statten geht. Nur wenn die Scheidung in Auflösungen bewirkt werden soll, ist die Anwendung des Schwefelammoniums weniger bedenklich; aber immer ist bei dieser Methode zu befürchten, dafs die unlöslichen Schwefelmetalle noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten, was besonders dann der Fall ist, wenn die Digestion mit Schwefelammonium nicht hinlänglich lange gedauert hat, und keine höhere Temperatur dabei angewandt worden ist.

Was übrigens die Verbindung der Arseniksäure mit dem Silberoxyd betrifft, so kann diese auf die leichteste Weise so zerlegt werden, dafs man sie in Salpetersäure auflöst, und aus der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmen. Die Verbindung des Silberoxyds mit der Arseniksäure verwandelt sich durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in metallisches Silber. Es ist hierbei nicht nöthig, das Silbersalz vorher mit Schwefel zu mengen. — Verbindungen von Ar-

Digitized by Google

senik mit Silber werden ebenfalls in Salpetersäure, und zwar in starker aufgelöst, damit das Arsenik sogleich in Arseniksäure verwandelt wird, und die Auflösung eben so behandelt werden kann.

Trennung der Arseniksäure von der Thonerde. — Diese Trennung kann weder durch Schmelzen der Verbindung mit kohlensauren Alkalien, noch durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensauren Alkalien und Schwefel bewerkstelligt werden. Man kann zwar aus einer Auflösung der arseniksauren Thonerde, wenn man sie vorsichtig mit Kalihydrat neutralisirt und verdünnt, die Arseniksäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul als arseniksaures Quecksilberoxydul fällen, während die Thonerde aufgelöst bleibt. Jedoch ist dann die Bestimmung der Arseniksäure sehr umständlich (S. 404).

Zweckmäfsiger löst man die arseniksaure Thonerde in Chlorwasserstoffsäure auf, verwandelt in der Lösung die Arseniksäure vermittelst schweflichter Säure in arsenichte Säure, und fällt diese vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Thonerde durch Ammoniak fällen, ohne vorher den Schwefelwasserstoff zu verjagen.

Weniger zweckmäfsig als diese Methode, wenn man auch die Menge der Thonerde bestimmen will, ist die, zu der Lösung der arseniksauren Thonerde in einer Säure Weinsteinsäure hinzuzufügen, und dann die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen (S. 403).

Durch Glühen der arseniksauren Thonerde in einem Strome von Wasserstoffgas kann man zwar die Thonerde von der gröfsten Menge der Arseniksäure trennen, welche dadurch als metallisches Arsenik verflüchtigt wird; aber es ist nicht möglich, sie ganz vollständig davon zu befreien; beim Schmelzen mit Cyankalium giebt sie immer noch einen, wiewohl nicht starken Spiegel von Arsenik.

Auch wenn man die arseniksaure Thonerde mit Schwefel mengt, und das Gemenge in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, ist es nicht möglich, das Arsenik vollständig von der Thonerde zu verjagen.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von dem Bleioxyd, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung in festem Zustande zu untersuchen, so kann man zuerst durch gelindes Glühen die Menge des Wassers bestimmen. Man übergiefst sie darauf fein gepulvert mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Ist die Zersetzung vollendet, so setzt man, wenn nur Baryterde vorhanden ist, Wasser hinzu, wenn aber Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd vorhanden sind, verdünnten Alkohol. Der hinzugesetzte Alkohol braucht nicht stark zu sein, wenn man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaures Bleioxyd abscheiden will.

Digitized by Google

Es genügt ein Viertel vom Volumen der Flüssigkeit an Alkohol hinzuzufügen. Bei Gegenwart von Kalkerde mufs man aber das doppelte Volumen an Alkohol anwenden. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, wäscht sie mit Wasser oder mit mehr oder weniger verdünntem Alkohol aus, und bestimmt in der filtrirten Lösung auf die S. 388 angegebene Weise die Arseniksäure.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es in den meisten Fällen gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin auf, doch nur, wenn sie nicht geglüht sind. Manche saure arseniksaure Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden nach dem Glühen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den vier genannten Basen können auf folgende Weise sehr genau untersucht werden. Nach dem Trocknen wägt man sie, am besten in einer kleinen tarirten Schale oder in einem Porcellantiegel, übergiefst sie mit reiner Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, dampft im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum anfangenden Glühen, worauf sie gewogen wird. Man kann das Erhitzen und Wägen wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht der oxydirten Masse dasselbe bleibt. Erhitzt man dieselbe zu stark, so könnte von derselben bisweilen etwas Arseniksäure als arsenichte Säure und Sauerstoff verflüchtigt werden. Die erhaltene arseniksaure Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, wie es so eben erwähnt ist.

Die Verbindungen der alkalischen Erden mit Arseniksäure können auch durch Behandlung mit Chlorammonium auf die Weise zerlegt werden, wie es oben S. 286 bei der Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien gezeigt ist. Diese Trennung ist indessen schwieriger, als die der Alkalien; es gehört eine mehrmalige oft fünfmalige Behandlung mit Chlorammonium dazu, um die alkalische Erde vollständig in Chlormetall zu verwandeln. — Arseniksaures Bleioxyd kann aber durch Chlorammonium nicht zerlegt werden.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von den Alkalien. — Diese Scheidung bewirkt man, wenn die Menge des Arseniks sowohl als die der Alkalien bestimmt werden soll, am besten durch Fällung des Arseniks als Schwefelarsenik durch Schwefelwasserstoff auf die S. 390 angegebene Weise.

Die Trennung kann auch, wie die der Phosphorsäure von den Alkalien, sehr gut durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure, oder wenn Arseniksäure vorhanden, durch eine Auflösung von salpe-

Digitized by Google

tersaurem Quecksilberoxydul bewirkt werden, aber dann ist die Bestimmung des Arseniks sehr umständlich (S. 404). Weniger zu empfehlen ist die Methode, die Arseniksäure von den Alkalien vermittelst einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zu trennen (S. 395).

Die beste, einfachste und leichteste Methode, die Menge des Alkalis in den arseniksauren Alkalien zu bestimmen, ist die, dafs man sie mit Chlorammonium mengt, und das Gemenge glüht. Man verfährt dabei so, wie es oben S. 286 bei der Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien gezeigt ist. Aber die Zersetzung der arseniksauren Alkalien durch Chlorammonium geschieht bei weitem leichter, als die der zinnsauren und antimonsauren. Gewöhnlich ist nach einer einmaligen Behandlung mit Chlorammonium die vollständige Zersetzung erfolgt. Das Alkali kann mit grofser Genauigkeit als Chlormetall bestimmt werden.

Trennung des Arseniks in Legirungen von anderen Metallen. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit anderen Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik aufser durch Schwefel nach der S. 407 angeführten Methode auch durch Chlorgas auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind (S. 307). Arsenikverbindungen lassen sich indessen nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit anderen Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Gramm zur Untersuchung angewandt, und einen ganzen Tag hindurch Chlor über die erwärmte Verbindung geleitet hat, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben mufs dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzung der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, dafs ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelammonium von den Säuren des Arseniks getrennt werden können. Ist dies aber der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure, in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali auf, und behandelt die Lösung nach Methoden, welche im Vorhergehenden beschrieben sind.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Man kannte früher

Digitized by Google

keine sichere Methode der Scheidung dieser beiden Metalle, in neuerer Zeit indessen sind mehrere Trennungsarten vorgeschlagen worden, durch welche man genaue Resultate erlangen kann.

Wenn man beide Metalle in regulinischem Zustande von einander scheiden will, so kann man nicht durch bloſses Erhitzen die ganze Menge des Arseniks vom Zinn verjagen, auch wenn der Versuch in einer Atmosphäre von Wasserstoff- oder von Kohlensäuregas angestellt wird. Ein Theil des Arseniks bleibt hartnäckig bei dem Zinn.

Sind beide Metalle vollkommen oxydirt, und behandelt man das arseniksaure Zinnoxyd bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoffgas, so wird es durch dasselbe sehr leicht reducirt, und das Arsenik aus dem reducirten Zinne ausgetrieben, aber auch dieses enthält noch Arsenik, selbst wenn bei der Reduction eine sehr starke Hitze angewandt worden ist.

Wenn eine Legirung von Zinn und Arsenik mit Salpetersäure gekocht wird, so wird, wie Levol gefunden hat, der ganze Arsenikgehalt beim Zinnoxyd als arseniksaures Zinnoxyd zurückgehalten, wenn der Arsenikgehalt in der Legirung nicht mehr als 5 Procent beträgt. In der sauren Flüssigkeit ist dann keine Spur von Arsenik mehr zu entdecken. Nach dem Trocknen gleicht die unlösliche Verbindung dem grob gestoſsenen Glase; durch Glühen wird sie schwarz. Der Arsenikgehalt der Legirung kann selbst bis zu 8 Procent steigen, ohne daſs die Salpetersäure Arseniksäure oder arsenichte Säure enthält; ist aber der Arsenikgehalt noch gröſser, so wird dieser Ueberschuſs von der Salpetersäure aufgenommen.

Hierauf gründet Levol eine Methode zur Scheidung des Zinns vom Arsenik, welche nur die groſse Unbequemlichkeit hat, daſs man das Arsenik nicht mit einem Male, sondern durch mehrere Operationen erhält.

Er setzt die Legirung in möglichst dünnen Scheiben der Einwirkung einer etwas starken Salpetersäure aus, aber zuerst nur bei gewöhnlicher Temperatur, damit Zinnoxydul entstehen kann, worauf dann später dasselbe durch Kochen höher zu Zinnoxyd oxydirt wird. Das arseniksaure Zinnoxyd wird abfiltrirt, und in der filtrirten salpetersauren Flüssigkeit das aufgelöste Arsenik bestimmt.

Das arseniksaure Zinnoxyd wird nach dem Trocknen und Wägen in einem kleinen Schiffchen von Glas, welches man in eine weite Glasröhre schiebt, mit Wasserstoffgas behandelt, das man über die Verbindung leitet, während die Glasröhre durch ein Kohlenfeuer zur dunklen Rothgluth gebracht wird. Um das Wasserstoffgas ganz frei von Arsenik anzuwenden, wird es zuvor durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet. Es sublimirt sich metallisches Arsenik als ein Metallspiegel an dem kälteren Theil der Glasröhre, während

Digitized by Google

das Zinn zu geschmolzenen Kügelchen reducirt wird. Das Stück der Glasröhre, in welchem das Arsenik sich angesetzt hat, wird abgeschnitten, gewogen, das Arsenik daraus aufgelöst, und die Glasröhre wieder gewogen; der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Arseniks. — Levol schreibt nicht vor, aus dem ausströmenden Wasserstoffgas, das eine sehr kleine Menge von Arsenikwasserstoff enthalten mufs, das Arsenik zu gewinnen. Es würde dies am besten gelingen, wenn man es über eine gewogene Menge von metallischem Kupfer leitete, das man zum Glühen bringt, und in welches man auch das erhaltene metallische Arsenik als Dampf zu leiten hätte, um die ganze Menge des verflüchtigten Arseniks auf einmal zu erhalten.

Das reducirte arsenikhaltige Zinn wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Mengung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und des Arsenikwasserstoffgases zuerst durch eine Auflösung von Kalihydrat geleitet, um sie von allem Chlorwasserstoffgas zu befreien, und sodann durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, in welcher sich das Arsenik als arsenichte Säure auflöst, während metallisches Silber gefällt wird.

In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Zinns bleibt etwas fester Arsenikwasserstoff ungelöst, der gut von allem Zinnchlorür ausgewaschen werden mufs. Man übergiefst ihn auf dem Filtrum mit einigen Tropfen Salpetersäure, und löst ihn darin auf.

Aus der salpetersauren Silberoxydauflösung fällt man durch die Auflösung eines alkalischen Chlormetalls das Silberoxyd als Chlorsilber. Die filtrirte Auflösung, welche arsenichte Säure enthält, vermischt man mit der Auflösung des festen Arsenikwasserstoffs, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik, das Levol als AsS^3 berechnet. — Berzelius macht darauf aufmerksam, dafs es vortheilhafter wäre, das durch Chlorwasserstoffsäure entwickelte Arsenikwasserstoffgas über eine gewogene Menge von glühendem Kupfer zu leiten, um die Menge des Arseniks zu bestimmen. Es mufs dann aber immer noch die kleine Menge des Arseniks in dem festen Arsenikwasserstoff bestimmt werden, der bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibt.

Levol wendet die beschriebene Methode an, um die kleine Menge des Arseniks im Kupfer zu bestimmen. Er löst dasselbe in Salpetersäure auf, und setzt zu der Auflösung so viel von einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul hinzu, dafs nach dem Kochen das entstandene Zinnoxyd alles Arsenik als arseniksaures Zinnoxyd abscheiden kann, welches sodann nach der angegebenen Methode untersucht wird.

Wenn ein käufliches Zinn, aufser sehr kleinen Mengen von Arsenik, keine anderen Metalle enthält, so kann man es sogleich in

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure auflösen, in dem entweichenden Arsenikwasserstoffgas den Gehalt an Arsenik, und sodann auch das Arsenik in dem ungelösten festen Arsenikwasserstoff bestimmen. Da aber das käufliche Zinn zugleich immer kleine Mengen von Kupfer und von Blei enthält, so mufs es mit Salpetersäure behandelt werden, wobei das Zinnoxyd mit der ganzen Menge des Arseniks, das in Arseniksäure verwandelt worden ist, ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand wird nach der beschriebenen Methode behandelt.

Statt der Methode der Trennung des Arseniks vom Zinn, die Levol angegeben hat, welche überhaupt die erste war, welche vorgeschlagen wurde, bedient man sich jetzt anderer, welche weniger umständlich sind und zugleich ein sehr genaues Resultat geben.

Soll eine Verbindung von Zinn und Arsenik in metallischem Zustande untersucht werden, so mengt man die möglichst fein zertheilte Legirung in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel mit 5 Theilen trockenen kohlensauren Natrons und eben so vielem Schwefel innig zusammen, und schmelzt das Gemenge bei einer nicht zu starken Hitze. Hat es eine tief dunkelbraune Farbe angenommen, und schäumt es nicht mehr, so giebt man eine starke Glühhitze, und unterhält dieselbe so lange, bis die ganze Masse ganz dünnflüssig geworden ist, und keine Blasen mehr wirft. Nach dem Erkalten weicht man sie in heifsem Wasser auf. Der Porcellantiegel wird hierbei nicht angegriffen. Die Masse ist vollständig in Wasser löslich, bisweilen bleibt jedoch ein sehr geringer schwarzer, aus Schwefeleisen bestehender Rückstand, dessen Eisen theils in der Legirung enthalten war, theils auch durch das Feilen in die Masse gekommen sein konnte. Man kann diese Spur von Schwefeleisen abfiltriren; es läfst sich selbst mit reinem Wasser auswaschen. Nach dem Auswaschen verwandelt es sich durch Glühen an der Luft in Eisenoxyd, aus welchem man den Eisengehalt berechnen und von dem Gewichte der Legirung abziehen kann.

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer grofsen Menge von Wasser verdünnt, und vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch ein voluminöser röthlich brauner Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsenik entsteht. Man erwärmt das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, und filtrirt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit vielem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und noch einige Zeit an einem mäfsig warmen Orte aufbewahrt, um zu sehen, ob sich noch Schwefelarsenik ausscheidet. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser aus, das man mit einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt, und zuletzt mit reinem Wasser. Darauf trocknet man ihn so lange bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Digitized by Google

Hat man zum Fällen der Schwefelmetalle statt der Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure angewandt, so ist der Niederschlag bei weitem voluminöser; das Trocknen desselben ist mit einem grofsen Zeitverlust verknüpft, auch wird das Filtrum weit stärker von der Schwefelsäure als von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Nach dem Trocknen und Wägen der Schwefelmetalle bringt man so viel derselben, als sich vom Filtrum herunter nehmen läfst, in eine gewogene, auf beiden Seiten mit Röhren von verschiedenem Durchmesser versehene Glaskugel. Der der einen kann klein sein, der der andern mufs einen Viertelzoll grofs sein, um nicht verstopft zu werden. Ist beim Einfüllen der Schwefelmetalle in die Kugelröhre nichts verloren gegangen, so wägt man das Filtrum nach abermaligem Trocknen bei 100°, und bestimmt dadurch die Menge der zur Untersuchung verwendeten Schwefelmetalle. Hat aber beim Einfüllen ein Verlust stattgefunden, so erhitzt man die Kugel mit den Schwefelmetallen kurze Zeit in einem Wasserbade, indem man trockene Luft durchleitet, und wägt sie nach dem Erkalten. Hierauf biegt man das weite Glasrohr der Kugelröhre zu einem rechten oder etwas stumpfen Winkel und verbindet den gebogenen Theil mit einer Vorlage, die Ammoniak enthält, wie sie weiter unten als ein Theil des Apparates abgebildet ist, der zur Zersetzung der Schwefelmetalle vermittelst Chlorgas bestimmt ist. Man bringt darauf die Kugelröhre mit einem Apparat in Verbindung, in welchem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, das zum Trocknen durch eine Röhre mit Chlorcalcium streicht (durch concentrirte Schwefelsäure wird das Schwefelwasserstoffgas zersetzt).

Wenn der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt ist, so erwärmt man die Kugel zuerst gelinde, und nach und nach stärker. Es sublimirt sich Schwefelarsenik und Schwefel, die man beide durch eine kleine Flamme weiter nach der Ammoniakflüssigkeit zu treiben mufs. Das Schwefelarsenik wird in dem Ammoniak aufgelöst; der Schwefel aber, wenn er als Dampf oder als flüssiger Schwefel mit dem Ammoniak in Berührung kommt, scheidet sich aus, wird jedoch in dem Maafse, als das Ammoniak vom Schwefelwasserstoffgas in Schwefelammonium verwandelt wird, ebenfalls gelöst. Man fährt mit dem Erhitzen der Schwefelmetalle, und mit dem Darüberleiten des Gases so lange fort, als sich noch ein Anflug von einem gelben Sublimate bildet. Um dies gut beurtheilen zu können, treibt man das in der Glasröhre befindliche Sublimat nach der Vorlage zu, und erhitzt darauf die Kugel etwas minder stark; zeigt sich dann kein neuer Anflug, so ist die Operation beendet. Man darf die Kugel hierbei deshalb nicht zu stark erhitzen, weil bei zu starker Glühhitze das Schwefelwasserstoffgas selbst zum Theil zersetzt und Schwefel abgeschieden wird, dessen Absetzen zu der Vermuthung Veranlassung geben kann, dafs die Operation noch nicht beendet sei.

Digitized by Google

Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates schneidet man die Glasröhre, in welcher ein Theil von dem Sublimate enthalten ist, nicht weit von der Kugel ab. Das in der Röhre Enthaltene löst man durch eine etwas erwärmte Auflösung von Kalihydrat auf, dampft diese Auflösung mit der in der Vorlage befindlichen Ammoniakflüssigkeit bis zur Trocknifs ab, oxydirt den Rückstand durch rauchende Salpetersäure oder nach Zusatz von Natronhydrat durch Chlorgas und fällt dann die Arseniksäure durch ein Magnesiasalz (S. 388).

Der in der Kugel enthaltene Rückstand ist von schwarzbrauner Farbe und besteht aus Schwefelzinn. Aus dem Gewichte desselben läfst sich der Zinngehalt nicht berechnen, da er immer etwas mehr Schwefel enthält, als die Verbindung SnS. Man schüttet das Schwefelmetall daher aus der Kugel in einen kleinen gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure, und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten auf die oben S. 272 beschriebene Weise in Zinnoxyd. Man kann auch das Rösten des Schwefelzinns in der Kugel selbst vornehmen, indem man sie erhitzt und einen Strom von atmosphärischer Luft darüber leitet, bis auch nach starkem Glühen das Gewicht sich nicht mehr verändert; aber dann mufs die Kugelröhre aus sehr schwer schmelzbarem Glase angefertigt sein.

Diese Methode giebt, wenn sie nur einigermaafsen mit Sorgfalt ausgeführt wird, sehr genaue Resultate.

Elsner wollte die Trennung des Zinns vom Arsenik auf die Weise bewerkstelligen, dafs er die Schwefelmetalle in Wasserstoffgas erhitzte. Dadurch werden jedoch beide zum Theil reducirt, und das rückständige Zinn enthält Arsenik, das durch blofses Erhitzen aus demselben nicht verflüchtigt werden kann.

Wollte man eine Legirung von Zinn und Arsenik unmittelbar in Schwefelwasserstoffgas erhitzen, so würde die Verwandlung der Metalle in Schwefelmetalle und die Verflüchtigung des Arseniks als Schwefelarsenik nur unvollkommen von Statten gehen.

Hat man indessen die beiden Metalle in oxydirtem Zustande, so geht es sehr gut an, die Oxyde auf dieselbe Art, wie die Schwefelmetalle in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas zu erhitzen. Diese Methode giebt dieselben genauen Resultate, wie wenn man die Metalle erst in Schwefelmetalle verwandelt.

Man kann deshalb auch die Legirung von Arsenik und Zinn in fein zertheiltem Zustande in einem gröfseren Porcellantiegel mit Salpetersäure tropfenweise übergiefsen, während man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt hält. Man fährt mit dem allmäligen Zutröpfeln der Säure fort, bis die heftige Einwirkung vorüber ist, und die Legirung sich in ein trockenes weifses Pulver verwandelt hat. Man setzt dann zur vollständigen Oxydation noch mehr Salpetersäure hinzu, dampft

Digitized by Google

das Ganze in einem Wasserbade bis zur Trocknifs ein, und erhitzt bei 100° C. so lange, bis das Gewicht sich nicht mehr verändert. Man bringt dann eine möglichst grofse und gewogene Menge des Rückstandes in eine Kugelröhre, und behandelt sie mit Schwefelwasserstoffgas ganz auf dieselbe Weise, wie dies oben bei den Schwefelmetallen gezeigt ist.

Wenn man bei der Trennung des Zinns vom Arsenik nur die Menge des ersteren Metalls unmittelbar, und die des Arseniks durch den Verlust bestimmen will, so kann man die durch Eindampfen mit Salpetersäure erhaltenen Oxyde in dem Porcellantiegel zur Vertreibung der Salpetersäure glühen und den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge von Cyankalium schmelzen, wodurch das Arsenik verflüchtigt wird. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so hinterläfst sie einen grauen Rückstand ungelöst. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, entwickelt eine grofse Menge von Cyanwasserstoffsäure, und giebt einen Niederschlag von Zinnoxyd. Man leitet durch die zinnoxydhaltige Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Zinn als Schwefelzinn ausgeschieden wird. — Der graue Rückstand, der aus metallischem und oxydirtem Zinn besteht, wird mit Salpetersäure erhitzt und dadurch oxydirt; durch nachheriges Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird er in Wasser nicht löslich, weil diejenige Modification des Zinnoxyds entstanden ist, welche der Einwirkung fast aller Reagentien widersteht, und nur durch eine lange Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann er in Schwefelzinn verwandelt werden. Man verdünnt daher das Ganze mit Wasser, und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurch. Die beiden erhaltenen Niederschläge, welche übrigens nicht gelb, sondern rothbraun aussehen, werden gemeinschaftlich filtrirt, und nach dem Auswaschen und Trocknen, beim Zutritt der Luft, in Zinnoxyd verwandelt. Wenn die Menge des erhaltenen Schwefelzinns bedeutend ist, so thut man oft gut, nach dem Glühen des Schwefelzinns dasselbe mit etwas Salpetersäure zu befeuchten, und dann vorsichtig und unter Zusetzen von etwas kohlensaurem Ammoniak mit dem Glühen fortzufahren.

Man erhält nach dieser Methode zwar ein Zinnoxyd, das ganz arsenikfrei ist; da aber das Zinnoxyd etwas Porcellanmasse enthalten könnte, von welcher es nicht getrennt werden kann, da es sich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflösen läfst, so mufs man den Tiegel vor und nach dem Schmelzen wägen.

Auf dieselbe Weise wie die oxydirten Verbindungen des Arseniks und des Zinns können nicht die Schwefelverbindungen beider Metalle durch Cyankalium von einander geschieden werden, weil durch

Digitized by Google

Schmelzen mit Cyankalium das Schwefelarsenik nicht vollständig zu Metall reducirt werden kann.

Das Arsenik kann aus dem Verluste am leichtesten dadurch bestimmt werden, dafs man beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt und diese in einem durch Chlorcalcium getrockneten Schwefelwasserstoffgasstrome glüht. Man kann sich dazu des S. 77 abgebildeten Apparats bedienen. — Ist die Verbindung der beiden Metalle in oxydirtem Zustande, so wird sie in dem Porcellantiegel mit Schwefelpulver gemengt, und in dem Strome von Schwefelwasserstoffgas geglüht. Es verflüchtigt sich das Arsenik als Schwefelarsenik vollständig, während Schwefelzinn zurückbleibt, aus dessen Gewicht man indessen nicht den Zinngehalt berechnen mufs, sondern das man in Zinnoxyd verwandelt. Ist die Verbindung in metallischem Zustande, und läfst sie sich gut zerkleinern, so kann man das Pulver oder die zerkleinerte Legirung mit Schwefel in dem Porcellantiegel schmelzen, und das Geschmolzene in dem Strome von Schwefelwasserstoffgas glühen. Läfst sich indessen die Legirung nicht zerkleinern, so mufs man sie auf die oben S. 417 angegebene Weise oxydiren, und die oxydirte Masse im Porcellantiegel, nachdem sie schwach geglüht ist, mit Schwefel mengen, und das Gemenge im Schwefelwasserstoffstrome glühen.

Bunsen hat eine andere Methode vorgeschlagen, um das Zinn vom Arsenik zu trennen, die darauf beruht, dafs das Schwefelarsenik in feuchtem Zustande durch eine Lösung von saurem schweflichtsaurem Kali aufgelöst werden kann, das Schwefelzinn hingegen nicht. Diese Methode kann besonders gut angewandt werden, wenn man beide Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von einem alkalischen Schwefelmetall aufgelöst hat, wie dies der Fall ist, wenn man Verbindungen von Zinn und Arsenik mit anderen Metalloxyden mit einer Mengung von kohlensaurem Alkali und Schwefel geschmolzen hat. Hat man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wird die von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit, welche Schwefelzinn und Schwefelarsenik enthält, durch einen grofsen Ueberschufs einer Lösung von schweflichter Säure in Wasser gefällt, die Flüssigkeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt, und dann das Ganze so lange gekocht, bis ungefähr zwei Drittel des Wassers und alle schweflichte Säure verjagt ist. Es bleibt Schwefelzinn ungelöst, während das Schwefelarsenik als arseniksaures und unterschweflichtsaures Alkali aufgelöst worden ist.

Beim Auswaschen des ungelösten Schwefelzinns müssen besondere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden. Wäscht man dasselbe mit reinem Wasser aus, so läuft die Flüssigkeit stets trübe durch das Filtrum. Bunsen schlägt vor, um diesen Uebelstand zu vermeiden, den Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium auszu-

Digitized by Google

waschen, bis alle arsenichte Säure entfernt ist, und darauf das Chlornatrium durch Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, das einen kleinen Ueberschufs von Essigsäure enthalten mufs, zu entfernen. Das letztere Waschwasser, welches das essigsaure Ammoniak enthält, wird für sich aufgefangen, weil aus einer Lösung dieses Salzes die arsenichte Säure nicht mehr vollständig durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden kann. Aber auch hierdurch kann der Uebelstand nicht beseitigt werden; die Lösung läuft ungeachtet dieser Maafsregeln trübe durch das Filtrum; und es ist schwer, das Schwefelzinn ganz vom Chlornatrium zu befreien, so dafs man gewöhnlich durch Rösten desselben ein Zinnoxyd erhält, das Chlornatrium enthält. Das mit dem Waschwasser im Niederschlage zurückbleibende essigsaure Ammoniak verdunstet beim Trocknen des Filtrums und läfst das Schwefelzinn rein zurück, das durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt und als solches gewogen wird. — Während man nach dieser Methode das Schwefelantimon vom Schwefelarsenik sehr gut trennen kann, ist die Trennung des Schwefelzinns vom Schwefelarsenik mit Schwierigkeiten verknüpft.

Lenssen hat versucht, die Trennung dadurch zu bewirken, dafs er die durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Oxyde durch Digeriren mit Ammoniak und Schwefelammonium auflöste, und aus dieser Lösung die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia ausschied. Es mufs dann alles Arsenik als Arseniksäure vorhanden sein, die Auflösung der oxydirten Masse wird rasch und ohne Erwärmen, und die Fällung der Arseniksäure gleich nach erfolgter Auflösung geschehen müssen, weil sich sonst Schwefelarsenik bildet (S. 394), aus dessen Auflösung in Schwefelammonium durch ein Magnesiasalz keine arseniksaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden kann.

Hat man nun nach irgend einer Methode das Zinn vom Arsenik getrennt, so ist es rathsam, das erhaltene Zinnoxyd nach dem Wägen auf einen Arsenikgehalt zu untersuchen.

Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man einen sehr kleinen Theil des Zinnoxyds mit etwas Cyankalium in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, durch die Flamme einer Lampe erhitzt. Enthält das Zinnoxyd auch nur geringe Mengen ven Arsenik, so zeigt sich an der kalten Stelle der Glasröhre ein metallischer Spiegel von Arsenik. Wenn man indessen nach den angegebenen Methoden mit Vorsicht das Zinn vom Arsenik getrennt hat, wenn man namentlich das Schwefelarsenik vom Schwefelzinn durch Sublimation in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas geschieden hat, so wird man es vollkommen frei von jeder Spur von Arsenik finden.

Andere Methoden, die Trennung des Zinns vom Arsenik zu be-

Digitized by Google

werkstelligen, geben keine genauen Resultate. Es ist schon oben Seite 413 angeführt worden, dafs eine Trennung beider Metalle vermittelst Salpetersäure nicht gelingt, indem das entstandene Zinnoxyd oft einen Theil, oft die ganze Menge des Arseniks der Legirung enthalten kann. Aber auch wenn man beide Metalle in Königswasser auflöst, die Auflösung mit einer grofsen Menge von Wasser (dem 50-fachen Volumen) verdünnt, und das aufgelöste Zinnoxyd durch Schwefelsäure zu fällen sucht, so enthält der Niederschlag des schwefelsauren Zinnoxyds eine grofse Menge von Arsenik. Es geht auch nicht an, aus der Auflösung beider Metalle in Königswasser das Zinnoxyd durch kohlensaure Kalkerde zu fällen, selbst bei einem grofsen Zusatz von Chlorammonium, welches sonst auf die vollständige Fällung des Oxyds durch kohlensaure Kalkerde nicht hinderlich einwirkt, wohl aber die Fällung der arseniksauren und arsenichtsauren Kalkerde verhindert. Das gefällte Zinnoxyd enthält dessen ungeachtet eine wiewohl geringe Menge von Arsenik. Eben so wenig glückt auch die Trennung beider Metalle durch kohlensaure Baryterde.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die Trennung des Arseniks vom Antimon ist wie die vom Zinn mit Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle in regulinischem Zustande mit einander vereinigt, und sonst nicht andere Metalle zugegen, so kann man schon durch blofses Erhitzen beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Das Antimon und das Wismuth sind aber vielleicht fast die einzigen Metalle, von welchen durch blofses Erhitzen die ganze Menge des Arseniks abgetrieben werden kann.

Um daher Antimon vom Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas zu glühen. Es ist nicht rathsam, die Operation in Wasserstoffgas vorzunehmen, weil dadurch immer ein kleiner Theil des Antimons als Antimonwasserstoffgas verflüchtigt werden könnte. Man kann die Legirung in einem Porcellantiegel mit durchbohrtem Deckel erhitzen; genauere Resultate erhält man indessen, wenn man die Legirung in einer gewogenen Kugelröhre erhitzt. Wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, mufs man hierbei darauf sehen, dafs das hintere Ende der Kugelröhre nicht von zu geringem Durchmesser sei. Sobald der Apparat mit Kohlensäuregas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel so lange, als sich noch metallisches Arsenik in der hinteren Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Lampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läfst man die Kugelröhre erkalten, während das Kohlensäuregas noch immer hindurch geleitet wird, verdrängt nach dem Erkalten die Kohlen-

Digitized by Google

säure durch atmosphärische Luft und wägt die Kugelröhre mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine gar zu starke Hitze zu geben, damit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein mufs, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Die Operation mufs daher in einem abgeschlossenen Raume mit einem guten Abzug angestellt werden. — Fast alles in der Natur unter dem Namen Scherbenkobalt vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Nach früher angewendeten Methoden, die Legirung mit Salpetersäure vollständig zur Trocknifs einzudampfen, und die entstandene Arseniksäure durch Wasser auszuziehen, oder die Legirung in Königswasser zu lösen, mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure bis fast bis zur Trocknifs einzudampfen, und dann durch vieles Wasser die Antimonsäure abzuscheiden, erhält man keine genauen Resultate, weil die Antimonsäure immer Arseniksäure enthält.

Sind Antimon und Arsenik in einer Auflösung enthalten, so kann man folgendermaafsen verfahren: Man versetzt die Auflösung mit etwas Weinsteinsäure, reducirt vorhandene Arseniksäure durch schweflichte Säure und fällt dann durch Schwefelwasserstoff Schwefelantimon und Schwefelarsenik (S. 390). Den Niederschlag bringt man auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum, wäscht ihn vollständig aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°. In einem gewogenen Theile desselben kann man nun den Schwefelgehalt, wie beim Schwefelantimon (S. 296), bestimmen, und in einem andern gewogenen Theile den Antimongehalt durch langes Erhitzen in Wasserstoffgas (S. 293), und aus dem Verlust den Arsenikgehalt berechnen.

Es ist nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer Destillation auch in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon wegen der Flüchtigkeit desselben mit dem Schwefelarsenik davon geht. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man bei der angeführten Methode Sorge wegen der schädlichen Arsenikdämpfe tragen mufs.

Man sieht ein, dafs nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läfst.

Da Schwefelantimon, sowohl das, welches der antimonichten Säure, als auch das, welches der Antimonsäure entspricht, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure vollständig unter Entwickelung von

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffgas, besonders bei Anwendung einer ganz geringen Hitze, zersetzt wird, die den beiden Säuren des Arseniks entsprechenden Schwefelverbindungen hingegen hartnäckig der Einwirkung der concentrirtesten Chlorwasserstoffsäure auch bei erhöhter Temperatur widerstehen, so kann man Antimon und Arsenik auch auf die Weise annähernd trennen, dafs man beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, und diese in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Man läfst diese Säure erst kalt einwirken, darauf aber unterstützt man die Einwirkung durch eine gelinde Hitze. Der Kolben mufs sehr geräumig sein, damit durch das Erhitzen nicht Chlorantimon sich verflüchtigen kann. Wenn das Schwefelarsenik von rein gelber Farbe zurückgeblieben ist, setzt man Weinsteinsäure und Wasser hinzu, um dasselbe filtriren und auswaschen zu können. Aus der Auflösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Nach dieser Methode erhält man indessen stets etwas Arsenik zu wenig, weil sich in Verbindung mit Schwefelantimon etwas Schwefelarsenik auflösen mufs. Der Verlust an Arsenik beträgt gewöhnlich einige Procent. So vortrefflich daher diese Methode bei qualitativen Untersuchungen zu benutzen ist, so ist es nicht rathsam, sie bei quantitativen Analysen anzuwenden.

Die beste Methode der Trennung des Arseniks vom Antimon ist unstreitig folgende: Die beiden Metalle oder die Schwefelverbindungen derselben werden vorsichtig oxydirt, durch Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali. Sind die Schwefelmetalle frisch gefällt, so gelingt die Oxydation sehr gut auf die beim Schwefelarsenik (S. 391) angeführte Weise vermittelst Kalihydrat und Chlorgas, wenn man vorher Weinsteinsäure zur Lösung der Schwefelmetalle in Kalihydrat hinzufügt, um das sonst später stattfindende Ausscheiden von Antimonsäure zu verhindern. Zu der auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Auflösung setzt man Weinsteinsäure, falls diese nicht schon vorher hinzugefügt ist, und darauf Ammoniak im Ueberschufs. Es darf dadurch kein Niederschlag entstehen, sondern die Auflösung mufs vollständig klar bleiben; entsteht aber dennoch eine geringe Fällung, so war gewöhnlich eine nicht hinreichende Menge von Weinsteinsäure hinzugefügt. In diesem Falle giefst man die klare Flüssigkeit ab, und sucht den Niederschlag in Weinsteinsäure anfzulösen, worauf man dann die Auflösung mit der anderen vermischt.

Aus der Auflösung wird darauf die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt, wie S. 388 angegeben ist. — Aus der von der Fällung abfiltrirten Flüssigkeit fällt man, nachdem sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Digitized by Google

Diese Methode giebt bei Anwendung der gehörigen Vorsicht sehr genaue Resultate.

Hat man Antimon und Arsenik in oxydirtem Zustande von einander in fester Form zu trennen, so kann auch folgende Methode angewendet werden. Man schmelzt die Verbindung im Silbertiegel vorsichtig mit ungefähr der achtfachen Menge von reinem Natronhydrat und läfst das Ganze einige Zeit im Flusse. Die geschmolzene Masse wird nun so behandelt, wie es S. 303 bei der Trennung des Antimon vom Zinn angegeben ist.

Aus der vom antimonsauren Natron abfiltrirten Lösung verjagt man den gröfsten Theil des Alkohols durch Erhitzen, macht die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure schwach sauer und fällt die Arseniksäure durch ein Magnesiasalz (S. 388).

Ist eine Legirung von Antimon und Arsenik zu untersuchen, so mufs sie zuerst gepulvert durch Salpetersäure oxydirt werden, wenn die Trennung vermittelst des Natronhydrats geschehen soll. Hierbei mufs man noch vorsichtiger verfahren, als dies S. 303 bei der Oxydation einer Legirung von Antimon und Zinn gezeigt ist.

Die Trennung des Antimons vom Arsenik vermittelst des Natronhydrats ist zwar nicht der kurz vorher beschriebenen Methode vorzuziehen, welche vielmehr einfacher und, weil kein Silbertiegel dabei angewendet wird, auch genauer ist; sie mufs aber, wie dies weiter unten gezeigt werden wird, angewendet werden, wenn die drei Metalle, Zinn, Antimon und Arsenik, von einander zu trennen sind.

Will man bei einer Trennung des Antimons vom Arsenik die Menge des letzteren nicht unmittelbar, sondern nur aus dem Verluste bestimmen, so kann man sich zur Analyse des Cyankaliums bedienen. Man schmelzt die oxydirte Legirung mit fünf oder sechs Theilen Cyankalium, und verfährt dabei ganz auf die Weise, wie es oben S. 418 bei der Trennung des Zinns vom Arsenik vermittelst Cyankaliums gezeigt worden ist. Die Schwefelverbindungen beider Metalle können indessen durch Schmelzen mit Cyankalium nicht von einander getrennt werden, da sie dadurch nicht vollständig zu Metall reducirt werden.

Wie das Zinn vom Arsenik, so kann auch nach Bunsen das Antimon vom Arsenik dadurch getrennt werden, dafs man die Schwefelverbindungen beider Metalle mit einer Lösung von saurem schweflichtsaurem Kali digerirt, wobei man verfährt, wie S. 419 angegeben ist. Es bleibt Schwefelantimon von rother Farbe ungelöst zurück, welches mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann; die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Arsenik als arsenichte Säure, welche unmittelbar durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann. Das erhaltene Schwefelarsenik wird auf die S. 391 angeführte Weise zu Arseniksäure oxydirt, welche als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. Es

Digitized by Google

ist dies, besonders wenn die Menge des Arseniks nur gering ist, der Oxydirung der ganzen Flüssigkeit durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen, wenn in derselben die Menge des unterschweflichtsauren Alkalis zu bedeutend ist.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik und Antimon mit anderen Metallen, oder sind die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, oder wenn sie oxydirt ist, in reiner Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die anderen Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Es ist anzurathen, die Arseniksäure vorher durch schweflichte Säure in arsenichte Säure zu verwandeln.

Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, und die in ihr aufgelösten Metalloxyde werden durch Schwefelammonium gefällt, weil die Gegenwart der Weinsteinsäure andere Fällungsmittel anzuwenden hindert.

Sind aber Arsenik und Antimon mit solchen Metallen verbunden, deren Oxyde aus sauren Auflösungen ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle ausgeschieden werden, so mufs die Trennung meistens durch Schwefelammoninm geschehen.

Sind aufser Arsenik und Antimon keine anderen Metalle zugegen, als die, welche S. 404 angegeben sind, so kann man auch aus der Auflösung, welche aber das Arsenik als Arseniksäure enthalten mufs, nach Zusatz der Weinsteinsäure die Arseniksäure durch ein Magnesiasalz fällen, und die filtrirte Auflösung mit Schwefelwasserstoff behandeln, wodurch die übrigen Metalle mit Ausnahme des Antimons gefällt werden.

In der Natur kommen in einigen Fahlerzen Antimon und Arsenik mit Quecksilber verbunden vor. In der Auflösung geschieht die Trennung dieser am besten durch Schwefelammonium, nachdem sie ammoniakalisch gemacht worden ist. Man digerirt einige Zeit das unlösliche Schwefelquecksilber mit dem Schwefelammonium, läfst aber dann die Flüssigkeit beim Ausschlufs der Luft vollständig erkalten, ehe man das Schwefelquecksilber filtrirt. Das Filtriren desselben geschieht auf einem gewogenen Filtrum, auf welchem man das Schwefelquecksilber anfangs mit etwas Schwefelammonium und dann mit reinem Wasser auswaschen kann, um es vielleicht von etwas überschüssigem Schwefel zu befreien, wenn man es seinem Gewichte nach bestimmen will.

Auf welche Weise die Verbindungen des Schwefelarseniks und des Schwefelantimons mit anderen Schwefelmetallen untersucht werden, kann erst später beim Artikel Schwefel umständlich erörtert werden.

Digitized by Google

Trennung des Arseniks vom Antimon und Zinn. — Sind die drei Metalle in regulinischem Zustand mit einander verbunden, so müssen sie zuerst oxydirt werden. Dies geschieht durch starke, aber reine Salpetersäure auf die S. 303 beschriebene Weise. Nimmt man zur Oxydation nicht eine sehr starke Salpetersäure, so ist gewöhnlich die oxydirte Masse etwas grau durch noch nicht oxydirtes Metallpulver. Die oxydirte Masse wird im Wasserbade zur Trocknifs abgedampft, darauf in einen Silbertiegel geschüttet, das an den Wänden des Gefäfses Haftende mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat in den Silbertiegel gespült, das Ganze in demselben im Wasserbade zur Trocknifs gebracht, und dann mit der achtfachen Menge von festem Natronhydrat geschmolzen. Man weicht die erkaltete Masse so lange mit heifsem Wasser auf, bis das Ungelöste ein fein zertheiltes Pulver bildet, verdünnt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, und verfährt dann so wie S. 304 angegeben ist.

Es ist nicht nöthig, aus der vom antimonsauren Natron getrennten, alkoholhaltigen, alkalischen Flüssigkeit den Alkohol durch Erhitzen zu verjagen. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch ein sehr voluminöser Niederschlag von arseniksaurem Zinnoxyd entsteht. Ohne denselben aufzulösen, leitet man durch die erwärmte Flüssigkeit lange und anhaltend Schwefelwasserstoffgas, wodurch der weifse Niederschlag sich in einen ganz dunkelbraunen, der aus Schwefelzinn und Schwefelarsenik besteht, verwandelt, und verfährt gerade so, wie bei der Fällung der Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff (S. 392) angegeben ist. Sollte sich in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Lösung nach einiger Zeit noch etwas Schwefelarsenik ausscheiden, so ist dieses frei von jeder Spur von Schwefelzinn und wird deshalb nicht zu den Schwefelmetallen auf dem gewogenen Filtrum hinzugefügt, sondern für sich untersucht.

Die Schwefelmetalle trocknet man bei 100° C. und behandelt dann zur Bestimmung des Zinns und Arseniks eine gewogene Menge davon nach der S. 419 beschriebenen Methode mit Schwefelwasserstoffgas.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate.

Hat man die drei Metalle in oxydirtem Zustande, so werden sie unmittelbar mit Natronhydrat im Silbertiegel behandelt.

Hat man die drei Metalle mit Schwefel verbunden, und noch mit vielem Schwefel gemengt, so ist es rathsam, dieselben durch Schwefelkohlenstoff von dem gröfsten Theile des gemengten Schwefels zu befreien, und sie dann erst durch Salpetersäure zu oxydiren. Scheidet sich hierbei Schwefel aus, so mufs dieser nach dem Entfernen der Salpetersäure durch Eindampfen vermittelst rauchender Salpetersäure und gelindem Erwärmen aufgelöst werden.

Digitized by Google

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Levol hat für diese Trennung vorgeschlagen, die Arseniksäure aus der Auflösung, welche beide Säuren enthält, als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Die arsenichte Säure bleibt aufgelöst, und kann aus der getrennten, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. — Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs in der Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Chlorammonium enthalten sein mufs, um die gleichzeitige Fällung der arsenic hten Säure als Magnesiasalz zu verhindern.

Die Bestimmung der arsenichten Säure, wenn sie mit Arseniksäure verbunden vorkommt, kann auch durch Goldchloridauflösung geschehen. Aus dieser wird durch arsenichte Säure Gold reducirt, aus dessen Menge man die der arsenichten Säure berechnet (S. 394). Die vom Golde getrennte Flüssigkeit behandelt man mit schweflichter Säure, durch welche das überschüssige Gold reducirt und die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandelt wird, welche man durch Schwefelwasserstoffgas fällen kann. Von der ganzen Menge des erhaltenen Arseniks zieht mau die ab, welche in der arsenichten Säure enthalten ist, um die der Arseniksäure zu finden.

Sehr zweckmäfsig indessen bestimmt man die arsenichte Säure maafsanalytisch (S. 395), und in einer anderen Menge der Substanz die ganze Quantität des Arseniks, indem man die arsenichte Säure durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zu Arseniksäure oxydirt, und die ganze Menge derselben als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällt.

L. Tellur.

Bestimmung des Tellurs, der tellurichten Säure und der Tellursäure. — Ist das Tellur in einer Auflösung, in welcher es quantitativ bestimmt werden soll, als tellurichte Säure enthalten, so thut man am besten, diese durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Enthält die Lösung der tellurichten Säure nur wenig Chlorwasserstoffsäure, ungefähr gerade so viel als zu ihrer Lösung nothwendig ist, so wird durch die schweflichte Säure das Tellur nur langsam gefällt, auch wenn man das Ganze erhitzt; nach Zusatz von mehr Chlorwasserstoffsäure erfolgt dann die Ausscheidung schneller, besonders beim Erhitzen.

Je concentrirter die Flüssigkeit ist, desto schneller geschieht die Fällung. Es dauert aber immer längere Zeit, ehe durch die schweflichte Säure die ganze Menge der tellurichten Säure als metallisches

Digitized by Google

Tellur gefällt wird. Man thut am besten, die Flüssigkeit, wenn sie hinreichend concentrirt ist, mehrere Tage an einem warmen Orte mit einem Ueberschusse von schweflichter Säure zu digeriren. Darauf wird das Metall filtrirt, während die Flüssigkeit nach schweflichter Säure riecht. Man mufs es nie unbedeckt, auch nur während einiger Augenblicke, ehe es ausgewaschen ist, auf dem Filtrum in Berührung mit atmosphärischer Luft lassen, weil es sonst, bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure, bald oxydirt wird und etwas Chlortellur bildet, das aufgelöst die früher durchfiltrirte Flüssigkeit, welche freie schweflichte Säure enthält, trübt, indem diese die aufgelöste tellurichte Säure reducirt. Es ist daher besser, die klare Flüssigkeit durchs Filtrum zu giefsen, und das Tellur mit Wasser, das schweflichte Säure enthält, erst auszuwaschen, ehe man es ebenfalls aufs Filtrum bringt.

Hat man eine alkalische Auflösung der tellurichten Säure, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt aus dem oben angegebenen Grunde mehr Chlorwasserstoffsäure hinzu, als nöthig ist, um die anfangs gefällte tellurichte Säure wieder aufzulösen.

Statt der wässrigen Lösung der schweflichten Säure kann man auch eine Lösung von schweflichtsaurem Alkali anwenden, wenn auch die erstere vorzuziehen ist. Man mufs hierbei darauf sehen, dafs auch nach Zusatz des schweflichtsauren Alkalis hinreichend freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, jedenfalls so viel, dafs keine tellurichte Säure sich ausscheidet, weil diese unzersetzt bleiben würde. Setzt man das schweflichtsaure Alkali zur kalten Flüssigkeit, so kann sie zuerst klar und farblos bleiben und erst nach einiger Zeit anfangen, sich zu bräunen und schwarzes Tellur auszuscheiden.

Nach der Reduction der tellurichten Säure vermittelst schweflichter Säure mufs man nie die Vorsicht unterlassen, die vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit noch einmal zu erwärmen, um durch einen neuen Zusatz von schweflichter Säure sich bestimmt zu überzeugen, dafs alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit ausgeschieden ist. Es ist dies sehr häufig nicht der Fall, wenn man nicht längere Zeit die Auflösung der tellurichten Säure mit der schweflichten Säure erwärmt hat.

Enthält die Auflösung der tellurichten Säure Salpetersäure, so kann durch die ungebundene Salpetersäure leicht etwas reducirtes Tellur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, mufs man vor dem Zusetzen der schweflichten Säure oder des schweflichtsauren Alkali's nach und nach Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung fügen, und diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis dadurch die Salpetersäure zerstört ist. Dafs dies geschehen ist, erkennt man daran, dafs die Auflösung beim Erwärmen nicht mehr nach Chlor riecht.

Digitized by Google

Man verdünnt die concentrirte Auflösuug mit etwas Wasser, und reducirt darauf das Tellur durch schweflichte Säure oder schweflichtsaures Alkali. — Man kann auch die Salpetersäure fast vollständig aus der Flüssigkeit dadurch entfernen, dafs man dieselbe im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft. Wenn nun auch Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten ist, so geht durchs Abdampfen kein Chlortellur verloren.

Statt der schweflichten Säure kann man sich zur Ausscheidung des Tellurs, wenn dasselbe als tellurichte Säure in einer Lösung enthalten ist, der phosphorichten Säure bedienen. Man kann dazu die Säure anwenden, welche durch Zerfliefsen des Phosphors entstanden ist, denn die Gegenwart der Phosphorsäure in dieser Säure ist ohne Einflufs. Die tellurichte Säure wird vollkommen durch phosphorichte Säure zu Tellur reducirt, aber die Reduction geschieht langsamer als mittelst der schweflichten Säure, und auch wie bei dieser gelingt sie nur, wenn eine nicht zu geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. Ist Salpetersäure in der Lösung, so zerstört man diese durch Chlorwasserstoffsäure auf die oben angeführte Weise. Dann fügt man phosphorichte Säure hinzu, und dampft das Ganze im Wasserbade bis zu einem sehr dünnen Syrup ein. Es scheidet sich während des Eindampfens das Tellur als schwarzes Pulver ab, das dann so aussieht, wie das durch schweflichte Säure reducirte Tellur. Man fügt darauf Wasser hinzu, und bringt das abgeschiedene Tellur auf ein gewogenes Filtrum. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch tellurichte Säure; man erhält daher wiederum reducirtes Tellur, wenn die Flüssigkeit von Neuem im Wasserbade bis zu einem dünnen Syrup abgedampft wird, ohne dafs man von Neuem phosphorichte Säure hinzuzufügen braucht, wenn man Anfangs die gehörige Menge hinzugesetzt hat. Man mufs das Abdampfen im Wasserbade so lange wiederholen, bis sich dabei kein Tellur mehr ausscheidet. Man sammelt alles Tellur auf einem gemeinsamen Filtrum, und wägt es, nachdem es nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet ist.

Obgleich das Tellur auf diese Weise vollständig aus seinen Lösungen geschieden werden kann, so geschieht dies doch langsamer als durch schweflichte Säure, und in den meisten Fällen ist die Anwendung der schweflichten Säure bei der Reduction des Tellurs der der phosphorichten Säure vorzuziehen. Es giebt indessen einige Fälle, namentlich bei der Trennung der tellurichten Säure von den alkalischen Enden, wo zur Reduction des Tellurs phosphorichte und nicht schweflichte Säure angewandt wird.

Das durch schweflichte oder durch phosphorichte Säure reducirte Tellur schrumpft nach dem Trocknen sehr zusammen und nimmt dann ein geringes Volumen ein.

Digitized by Google

Sowohl durch schweflichte Säure als auch durch phosphorichte Säure wird das Tellur aus seinen Lösungen reducirt, wenn in denselben auch Weinsteinsäure enthalten ist; nur ist dann die Reduction schwieriger und erfolgt langsamer.

Ist in einer Lösung das Tellur als Tellursäure enthalten, so wird dieselbe durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor in tellurichte Säure verwandelt. Dies geschieht schon bei einer Temperatur von 40° bis 50°, aber schneller, wenn man stärker erhitzt. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis ein Geruch nach Chlor nicht mehr wahrzunehmen ist.

Bestimmung der Säuren des Tellurs als Schwefeltellur. — Die tellurichte Säure kann aus ihren verdünnten Lösungen in Chlorwasserstoffsäure und selbst in Salpetersäure vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefeltellur gefällt werden. Trocknet man dasselbe bei einer Temperatur von etwas unter 100°, so kann man aus der Menge des erhaltenen Schwefeltellurs sehr genau auf die Menge des Tellurs in der Lösung schliefsen. Die salpetersaure Lösung der tellurichten Säure mufs frei von salpetrichter Säure sein, was leicht zu bewirken ist, wenn die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser erhitzt worden ist, und man sie darauf hat erkalten lassen.

Wenn man indessen nicht überzeugt ist, dafs das erhaltene Schwefeltellur rein und von normaler Zusammensetzung ist, so mufs die Menge des Tellurs in ihm bestimmt werden. Man behandelt dann das Schwefeltellur noch feucht mit dem Filtrum mit Königswasser, oder besser mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali. Man digerirt erst bei sehr gelinder Hitze, um nicht nur das Tellur, sondern auch den Schwefel vollständig aufzulösen, zerstört dann das noch vorhandene chlorsaure Kali oder die Salpetersäure durch Eindampfen und scheidet durch schweflichte Säure das Tellur aus.

Sehr leicht und schnell kann das Schwefeltellur auf die Weise völlig oxydirt werden, dafs man es in trockenem, oder auch feuchtem Zustande mit dem Filtrum in ein geräumiges Glas, das verkorkt werden kann, oder in einen Kolben bringt, darin mit sehr wenigem Wasser übergiefst, so dafs dasselbe das Schwefeltellur kaum bedeckt, und dann einen langsamen Strom von Chlorgas hineinleitet. Es ist zweckmäfsig, das Gas in ein zweites Glas abzuleiten, das Wasser enthält. Es löst sich das Tellur sehr leicht durch Hülfe des Chlorgases in dem wenigen Wasser auf, und auch der Schwefel oxydirt sich nach einiger Zeit vollständig. Man kann denselben abscheiden, wenn er von ganz gelber Farbe ist, ihn mit den Ueberresten des Filtrums abfiltriren, und mit Wasser auswaschen, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Zweckmäfsiger indessen ist es, die vollständige Oxydation des Schwefels zu bewirken, da derselbe noch etwas Tellur um-

Digitized by Google

schliefsen könnte. Wenn das Chlorgas sehr schnell hinzugeleitet worden ist, so kann das abgeleitete Chlorgas etwas Tellurchlorid wegführen, das sich indessen in dem Wasser des zweiten Glases auflöst.

Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, wird sie erwärmt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht. Es ist zweckmäfsig, dann noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen und von Neuem zu erhitzen, um zu sehen, ob dadurch von Neuem ein Chlorgeruch entsteht. Die Lösung enthält nämlich Tellursäure, die erst vollständig in tellurichte Säure verwandelt werden mufs, wenn man in der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure abscheiden will.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durch Cyankalium. — Wird tellurichte Säure oder Tellursäure oder eine Verbindung derselben in einem gut bedeckten Porcellantiegel mit Cyankalium geschmolzen, und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, so scheidet sich sogleich metallisches Tellur (in krystallinischen Nadeln) ab; zugleich bildet sich vorübergehend eine weinrothe Lösung von Tellurkalium, aus welcher das Tellur bei Berührung mit der Luft ausgeschieden wird. Man erhält indessen nach vielfältigen Versuchen nicht die ganze Menge des in den Verbindungen enthaltenen Tellurs, auch wenn man die Menge des Cyankaliums sehr vermehrt, und das Schmelzen lange Zeit fortdauern läfst. Man erhält gewöhnlich nur ungefähr 93 bis 94 Proc. an metallischem Tellur von der Menge, welche in der oxydirten Verbindung enthalten war.

Aus der vom metallischen Tellur abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Uebersättigung derselben mit Chlorwasserstoffsäure durch schweflichte Säure geringe Mengen von Tellur fällen, welche indessen lange nicht den Verlust decken.

Durch Schmelzen der oxydirten Tellurverbindungen, oder des metallischen Tellurs mit Cyankalium bildet sich nur Tellurkalium (nicht Tellurcyankalium), und wird der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgehalten, so oxydirt sich schon während des Schmelzens das Kalium des gebildeten Tellurkaliums, und die oberen Schichten der Masse enthalten metallisches Tellur, während die unteren Schichten aus unzersetztem Tellurkalium bestehen. Ein Theil des Tellurs auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse kann sich vorübergehend zu tellurichter Säure oxydiren, welche aber beim ferneren Schmelzen durch das Cyankalium reducirt wird. Ein anderer Theil des ausgeschiedenen metallischen Tellurs verflüchtigt sich aber von der Oberfläche der geschmolzenen Masse, und dies ist die Ursache des Verlustes.

Man mufs daher das Schmelzen der Tellurverbindung mit Cyankalium beim Ausschlufs der Luft in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in dem S. 77 abgebildeten Apparate vornehmen, oder besser

Digitized by Google

noch in einem kleinen mit langem engen Halse versehenen Kolben, in welchen man das Wasserstoffgas durch eine den Hals bis auf einen engen Zwischenraum ganz ausfüllende Glasröhre hineinleitet. Man bringt das Cyankalium in kleinen Stücken nebst der Tellurverbindung in den Kolben, und mengt beides durch Schütteln. Man mufs nicht zu wenig Cyankalium anwenden, ungefähr das Zehn- bis Zwölffache von der Tellurverbindung. Nachdem man beides durch Schütteln gemengt hat, bedeckt man das Ganze noch mit einer Schicht von grobgepulvertem Cyankalium. Wenn die Luft aus dem Kolben durch Wasserstoffgas verdrängt ist, schmelzt man das Ganze durch vorsichtiges Erhitzen, was übrigens schon bei einem geringen Hitzgrad bewirkt wird, bei welchem das Glas des Kolbens gar nicht angegriffen wird. Wenn die schmelzende schwarze Masse keine Blasen mehr erzeugt, und das Schmelzen ungefähr 10 Minuten gedauert hat, läfst man nach und nach erkalten, während das Wasserstoffgas immerfort zuströmen mufs. Nach dem gänzlichen Erkalten füllt man den Kolben vollständig mit Wasser, kehrt ihn um und stellt ihn in ein Glas mit Wasser. Das Tellurkalium löst sich vollständig im Wasser mit tief weinrother Farbe auf; die Lösung fliefst beständig nach unten ab, und da sie immer durch reines Wasser ersetzt wird, so ist in kurzer Zeit die ganze Masse des Tellurkaliums aufgelöst. Man verdünnt die Lösung, aus welcher sich durch den Einflufs der atmosphärischen Luft fortwährend Tellur ausscheidet, mit vielem Wasser, und leitet einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft (aus einem gewöhnlichen Gasbehälter) hindurch. Nach einigen Stunden ist das Tellur vollständig als metallisches Tellur von schwarzer Farbe und deutlich krystallinischer Beschaffenheit ausgeschieden. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es nach dem Auswaschen bei 100° und bestimmt sein Gewicht.

Ist die Untersuchung mit Sorgfalt angestellt worden, so erhält man die richtige Menge des Tellurs bis auf ½ Proc. Dieser Verlust rührt von etwas tellurichter Säure her, welche entweder der reducirenden Einwirkung des Cyankaliums und des Wasserstoffgases entgangen ist, oder welche sich durch den Zutritt sehr kleiner Mengen von atmosphärischer Luft, welcher vielleicht nicht ganz vollständig zu vermeiden ist, gebildet haben mögen. Es ist auch möglich, dafs etwas Tellur beim Ausscheiden aus dem Tellurkalium sich in der Lösung durch die atmosphärische Luft oxydirt. Man erhält das Tellur aus dieser Spur von tellurichter Säure, wenn man die vom Tellur abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit schweflichter Säure behandelt.

Wenn bei dem Schmelzen der Masse nicht unnöthiger Weise eine zu hohe Temperatur angewendet worden ist, so hat sich kein Tellur

Digitized by Google

verflüchtigt, in dem langen Halse des Kolbens kann keine Spur von sublimirtem Tellur wahrgenommen werden, und das ausströmende Wasserstoffgas, wenn man es auf kurze Zeit anzündet, zeigt keine grünliche Färbung.

Wird die Reduction der oxydirten Tellurverbindungen vermittelst Cyankaliums und Wasserstoffgas in Porcellantiegeln ausgeführt, so enthält die von dem metallischen Tellur abfiltrirte Flüssigkeit etwas mehr tellurichte Säure (einige Procente des vorhandenen Tellurs), und es hat aufserdem ein wenn auch geringer Verlust von Tellur stattgefunden.

Wenn man fein zertheiltes metallisches Tellur mit einer Lösung von Cyankalium kocht, so löst es sich, jedoch nur in sehr geringer Menge auf. Die Lösung enthält in der That Tellurcyankalium (während man durch Schmelzen des Tellurs mit Cyankalium nur Tellurkalium erhält, wie dies schon oben bemerkt wurde). Durch atmosphärische Luft wird aus der Lösung kein metallisches Tellur abgeschieden, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure, und hat man die Lösung nicht lange beim Zutritt der atmosphärischen Luft stehen lassen, so wird durch Chlorwasserstoffsäure alles Tellur abgeschieden. Leitet man indessen durch die Lösung sehr lange atmosphärische Luft, so bleibt die Auflösung zwar klar, aber das Tellurcyankalium ist nach und nach in tellurichtsaures Kali verwandelt worden. Man erhält dann durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure kein metallisches Tellur, sondern eine Ausscheidung von tellurichter Säure, welche sich in einer gröfseren Menge von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöst.

Da das Tellur in nur sehr kleiner Menge durch Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium zu Tellurcyankalium sich auflöst, so ist diese Eigenschaft des Tellurs zu analytischen Zwecken nicht füglich zu benutzen.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. — Man kann die oxydirten Verbindungen des Tellurs auch vollständig in Tellurkalium verwandeln (aus dessen Lösung das Tellur mit so grofser Leichtigkeit geschieden werden kann), wenn man dieselben mit kohlensaurem Alkali gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Die geschmolzene Masse löst sich ebenfalls vollständig in Wasser mit weinrother Farbe auf, und hat alle Eigenschaften des durch Cyankalium erzeugten Tellurkaliums.

Die zu zersetzenden oxydirten Tellurverbindungen werden mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron gemengt. Zu diesem Gemenge fügt man noch ein ungefähr gleiches Gewicht von gepulvertem und schwach geglühtem reinem Chlorkalium oder Chlor-

Digitized by Google

natrium, und mengt Alles wohl durch einander in einem nicht zu grofsen gewogenen Porcellantiegel. Nachdem man das Ganze noch mit einer Schicht von Chlorkalium bedeckt hat, wird es, während man Wasserstoffgas in den Tiegel leitet (wie im Apparat S. 77) bei ziemlich starker Hitze geschmolzen. Durchaus nothwendig ist es, dafs das Wasserstoffgas ununterbrochen, besonders aber während des Erkaltens, gut zuströmt.

Nach dem vollständigen Erkalten wird die geschmolzene Masse in vielem Wasser gelöst, und durch die Lösung ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft geleitet, bis das Tellur vollständig sich ausgeschieden hat.

Bei dem Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser lösen sich aber auch gewöhnlich kleine Porcellanstücke ab, weil der Tiegel trotz der Beimengung von Chlorkalium oder Chlornatrium durch das schmelzende kohlensaure Alkali angegriffen wird. Man mufs deshalb vor dem Versuch den Porcellantiegel genau wägen, und nachdem nach dem Versuch die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst worden, wägt man nach vollständiger Reinigung den Tiegel wieder. Der Verlust besteht in kleinen Porcellanstücken, welche mit dem ausgeschiedenen Tellur gemengt sind. Man wägt dieses, nachdem es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet ist, und zieht von dem Gewichte desselben das der kleinen Porcellanstücke ab*).

Der Verlust an Tellur beträgt 2 bis 3 pCt., und dieses Tellur findet sich in der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit als tellurichtsaures Alkali. Es rührt dies davon her, dafs die tellurichte Säure etwas schwer und langsam vom Wasserstoffgas reducirt wird. Wird die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so kann aus der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure gefällt werden.

Diese Methode, das Tellur aus seinen oxydirten Verbindungen zu scheiden, steht der anderen Methode, dies durch Schmelzen mit Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse zu bewerkstelligen, sehr nach; sie mufs indessen bei gewissen Trennungen des Tellurs benutzt werden.

Bestimmung der tellurichten Säure und der Tellursäure in ihren Lösungen durch Abdampfen. — Ist in einer Auflösung tellurichte Säure in andern Säuren, namentlich in Salpetersäure, aufgelöst, so kann sie auf die Weise bestimmt werden, dafs man die Auflösung im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Schon bei einer Temperatur von

*) Löst man das Tellur in Salpetersäure auf und bestimmt das Gewicht der nicht gelösten Porcellanstücke unmittelbar, so stimmt dasselbe mit dem Gewichtsverluste überein.

Digitized by Google

ungefähr 200° wird die Salpetersäure aus der tellurichten Säure vollständig fortgetrieben, und die tellurichte Säure läfst sich bis zum Schmelzen erhitzen, was erst bei bedeutend höherer Temperatur stattfindet, ohne dafs sich merkliche Mengen verflüchtigen.

Ist die tellurichte Säure in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so kann man die Lösung zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von Salpetersäure im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampfen, den Rückstand noch einige Male mit concentrirter Salpetersäure eintrocknen und dann erhitzen, wie oben angegeben ist.

Auch selbst wenn in der Lösung der tellurichten Säure Schwefelsäure enthalten ist, kann die tellurichte Säure durch Abdampfen und Erhitzen der trocknen Masse sehr gut und genau ihrem Gewichte nach bestimmt werden. Es entweicht indessen die Schwefelsäure erst bei einer ziemlich hohen Temperatur vollständig von der tellurichten Säure. Es gehört dazu die Hitze des schmelzenden Zinks, bei welcher man die tellurichte Säure einige Zeit im schmelzenden Zustand erhalten mufs. Es verflüchtigt sich dabei noch keine tellurichte Säure. — Die Schwefelsäure treibt übrigens die Chlorwasserstoffsäure von der tellurichten Säure aus, ohne dafs sich etwas davon als Tellurchlorid verflüchtigt.

Ist in einer Lösung Tellursäure enthalten, so fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, und dampft im Wasserbade ab, wodurch die Tellursäure zu tellurichter Säure unter Chlorentwickelung reducirt wird. Ehe die Masse trocken geworden ist, fügt man Salpetersäure hinzu, und verfährt auf die so eben beschriebene Weise, um die richtige Menge der tellurichten Säure zu erhalten.

Bestimmung der Tellursäure vermittelst Silberoxyds. — Man kann, nach Berzelius, die Tellursäure unmittelbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man setzt zu der Auflösung salpetersaures Silberoxyd in einem kleinen Ueberschusse, worauf man den Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Flüssigkeit so weit abdampft, bis das überschüssige Ammoniak entfernt ist, und nun das abgeschiedene basisch tellursaure Silberoxyd auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, worauf man es behutsam trocknet. Dasselbe hat die Zusammensetzung $3AgO + TeO^3$, woraus man die Menge des Tellurs berechnen kann. Zweckmäfsiger indessen ist es, in dem gewogenen Niederschlage die Menge des Silbers zu bestimmen, um aus dem Verluste die Menge der Tellursäure sicherer bestimmen zu können. Man löst ihn deshalb in Salpetersäure auf, und fällt aus der Lösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber.

Trennung des Tellurs vom Chrom, Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Man löst die Verbindung in

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure auf, oder wenn sie darin nicht löslich ist, in Salpetersäure, in Königswasser, oder in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, reducirt in der Auflösung etwa vorhandene Tellursäure durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zu tellurichter Säure, und fällt dann aus der etwas verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefeltellur.

Die Tellursäure kann zwar ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, doch geschieht dies so langsam und unvollständig, dafs es immer vorzuziehen ist, die Tellursäure zuvor zu tellurichter Säure zu reduciren.

Zum Auflösen von Tellurmetallen mufs man starke Salpetersäure anwenden, weil bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure in einigen Fällen eine geringe Entwicklung von Tellurwasserstoffgas stattfinden könnte. — Mehrere dieser Tellurverbindungen können übrigens durch Chlorgas auf eine weiter unten angeführte Weise zerlegt werden.

Leichter als durch Schwefelwasserstoffgas, kann das Tellur von den genannten Metallen durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene Metalle durch diese Reagentien nicht fällbar sind. Man verfährt dabei so, wie S. 427 angegeben ist. — Das reducirte Tellur kann bisweilen kleine Mengen von den Metallen enthalten, von denen es vermittelst der schweflichten Säure getrennt wurde, doch ist diese Menge stets sehr unbedeutend.

Es gelingt nicht gut, das Tellur von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in den Lösungen der alkalischen Schwefelmetalle unlöslich sind, dadurch zu trennen, dafs man die Lösung nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Schwefelammonium übersättigt. Auch wenn man die festen Verbindungen mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Schwefel schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wird oft nicht alles Tellur gelöst, sondern es bleibt etwas davon bei den ungelösten Schwefelmetallen.

Trennung des Tellurs vom Kupfer, Wismuth und Cadmium. — Man löst die Verbindungen in einer Säure auf, und fällt aus der Lösung metallisches Tellur durch schweflichte Säure, worauf dann die Metalle in der filtrirten Lösung bestimmt werden. Aus einer Lösung, welche Wismuth enthält, wird indessen nach Berzelius durch schweflichte Säure mit dem reducirten Tellur eine nicht ganz unbedeutende Menge von Wismuth niedergeschlagen. Es ist nicht untersucht worden, ob aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung des Wismuthoxyds und der tellurichten Säure man ersteres durch Zusatz von Wasser als basisches Chlorwismuth fällen kann, und ob dabei die tellurichte Säure aufgelöst bleibt.

Digitized by Google

Vermittelst einer Lösung von Kalihydrat kann die tellurichte Säure von den Metalloxyden nicht vollständig getrennt werden. — Das Tellurkupfer kann auch durch Chlorgas zerlegt werden.

Trennung des Tellurs vom Silber. — Man löst die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der Lösung durch Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber. Die Auflösung des Tellursilbers durch Salpetersäure erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, aber schneller beim Erwärmen. Man mufs die salpetersaure Lösung nicht zu lange stehen lassen, ehe man Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, denn es setzen sich sonst kleine, demantglänzende, in Wasser unauflösliche Krystalle von saurem tellurichtsaurem Silberoxyd ab.

Wird Tellursilber oder tellurichtsaures Silberoxyd mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt Schwefelsilber ungelöst, das noch ziemlich viel Tellur enthält. Auch wenn die Lösung des tellurichtsauren Silberoxyds in Salpetersäure mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium behandelt wird, enthält das abgeschiedene Schwefelsilber Tellur, aber nicht in sehr bedeutender Menge.

Wird Tellursilber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht, so bleibt es unverändert. Tellurichtsaures Silberoxyd verwandelt sich dadurch in Tellursilber.

Trennung der Säuren des Tellurs von den Oxyden des Quecksilbers. — Diese Trennung wird in Lösungen nicht vollständig durch Schwefelammonium bewerkstelligt; sie kann aber bei festen Verbindungen auf die Weise bewirkt werden, dafs man dieselben mit wasserfreiem kohlensaurem Alkali und mit Kalkerde mengt, und das metallische Quecksilber auf die S. 188 beschriebene Weise abdestillirt. Der alkalische Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus der sehr stark verdünnten Lösung das Tellur durch schweflichte Säure abgeschieden.

Man kann indessen auch auf nassem Wege die Verbindungen des Quecksilbers mit dem Tellur mit Genauigkeit untersuchen. Man löst sie auf mittelst Königswasser, wenn die oxydirten Verbindungen sich in Salpetersäure lösen, so wendet man diese Säure an, fügt aber zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure. Man verdünnt darauf das Ganze mit nicht zu wenigem Wasser, fügt phosphorichte Säure (die Säure, welche man durch Zerfliefsen des Phosphors erhalten hat) hinzu, und läfst es längere Zeit (24 bis 36 Stunden) bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es ist zwar oben S. 429 erwähnt worden, dafs die phosphorichte Säure die tellurichte Säure zu reduciren im Stande ist; es geschieht dies aber nicht im Mindesten in verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur; das Quecksilber scheidet sich vollständig als Quecksilberchlorür ab, das seiner Menge nach bestimmt werden kann.

Digitized by Google

Wenn eine Verbindung von Tellur mit Quecksilber durch Chlorgas zersetzt wird, so wird alles Tellur und alles Quecksilber als flüchtige Chloride verflüchtigt, und im Wasser gelöst. In dieser Lösung kann das Quecksilber auf die so eben beschriebene Weise vom Tellur getrennt werden.

Trennung des Tellurs vom Gold. — Beide kommen gemeinschaftlich in mehreren Verbindungen in der Natur vor. Ist die Verbindung in Königswasser aufgelöst worden, so kann aus der Lösung das Gold durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt werden, von welchem die tellurichte Säure nicht reducirt wird.

Man kann auch in der Lösung in Königswasser, nachdem man aus derselben die Salpetersäure durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt hat, das Tellur und das Gold gemeinschaftlich durch schweflichte Säure fällen. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Salpetersäure übergossen, wodurch das Tellur aufgelöst wird. Hat man vorher Gold und Tellur gemeinschaftlich auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und ihr Gewicht bestimmt, so ergiebt sich die Menge des Tellurs aus dem Verlust, wenn man die des Goldes gefunden hat. Man kann übrigens das Tellur in der salpetersauren Lösung auch noch durch schweflichte Säure fällen.

Trennung der Säuren des Tellurs von dem Bleioxyd. — Man löst die Verbindung in Salpetersäure auf. Auch die Verbindung vom Tellur und Blei wird in Salpetersäure gelöst, von welcher sie im gepulverten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig angegriffen wird. Zur gänzlichen Lösung bedarf es ohne Anwendung von Wärme einige Zeit, mit Hülfe derselben geht sie schnell von statten. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, und setzt darauf ein Achtel vom Volumen an Alkohol, und verdünnte Schwefelsäure hinzu; nachdem das schwefelsaure Bleioxyd sich abgesetzt hat, wird es filtrirt, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, und seinem Gewichte nach bestimmt.

Die Zersetzung des Tellurbleis kann sehr gut vermittelst Chlorgas bewerkstelligt werden.

Trennung des Tellurs vom Antimon. — Das Antimon kommt mit dem Tellur gemeinschaftlich vor. Man trennt in der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure, welche das Antimon aus den Lösungen seiner Oxyde nicht reducirt. Die Gegenwart von Weinsteinsäure, welche immer zu den Lösungen des Antimons hinzugesetzt zu werden pflegt, um sie mit Wasser verdünnen zu können, ist ohne Einfluſs auf die Reduction des Tellurs durch schweflichte Säure.

Trennung des Tellurs vom Arsenik. — Auch diese Trennung kann mittelst der schweflichten Säure geschehen, welche nur

Digitized by Google

die Arseniksäure zu arsenichter Säure, aber diese nicht zu Metall reducirt.

Trennung des metallischen Tellurs von anderen Metallen vermittelst Chlorgas. — Das Tellur, wenn es mit Metallen verbunden ist, läfst sich von vielen derselben sehr gut durch Chlorgas trennen. Man bedient sich zu diesen Untersuchungen eines Apparats, wie er weiter unten bei der Analyse von Schwefelmetallen beschrieben ist. Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Verbindungen, auch wenn sie gepulvert werden können, nicht bedeutend durch das Chlorgas angegriffen, wohl aber beim Erwärmen. Es wird dadurch Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückbleiben. Hierbei bildet sich weifses Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, ziemlich stark ist. Ist derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in braunvioletten Dämpfen überdestillirt. Das Tellurchlorid löst sich in der Vorlage, welche man vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure füllt, vollständig auf, während bei Anwendung von reinem Wasser tellurichte Säure ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur auf; in blofsem Wasser würde bei der Zersetzung desselben sich ein Gemenge von tellurichter Säure und metallischem Tellur ausscheiden. — Hat man mit dem Durchleiten des Chlorgases lange fortgefahren, so hat sich in der Flüssigkeit Tellursäure gebildet, welche aber durch Erhitzen der Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit in tellurichte Säure verwandelt werden mufs, ehe das Tellur durch schweflichte Säure gefällt wird.

Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlortellur mehr entwickelt wird, und nach dem Erkalten des Ganzen, wird die in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste tellurichte Säure vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher durch Bildung von Tellurchlorür metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction der aufgelösten tellurichten Säure zu filtriren. Die nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur von den meisten Metallen, auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung der Säuren des Tellurs von den Erden. — Wenn man die Verbindungen der Säuren des Tellurs mit den Erden in Chlorwasserstoffsäure löst, so wird in den Lösungen durch Erhitzen die Tellursäure in tellurichte Säure verwandelt. Man kann letztere

Digitized by Google

dann durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefeltellur fällen, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Erde bestimmen.

Man kann auch aus der chlorwasserstoffsauren Lösung die tellurichte Säure durch schweflichte Säure fällen, und in der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit die Erde bestimmen. Dieser Gang der Untersuchung kann indessen nicht angewandt werden, wenn alkalische Erden vorhanden sind, die in ihrer Verbindung mit Schwefelsäure theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich in Chlorwasserstoffsäure sind. Man kann indessen zur Reduction der tellurichten Säure phosphorichte Säure anwenden, da die alkalischen Erden mit Phosphorsäure Verbindungen bilden, die in Chlorwasserstoffsäure löslich sind.

Die Verbindungen der tellurichten Säure und der Tellursäure mit den alkalischen Erden wird man wie die der Alkalien durch Erhitzen mit Chlorammonium untersuchen können.

Trennung der Säuren des Tellurs von den Alkalien. — Werden die tellursauren und tellurichtsauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure gelöst (und die Lösung erhitzt, wenn Tellursäure vorhanden ist, um diese in tellurichte Säure zu verwandeln), so kann in der sauren Lösung die Trennung durch schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden.

In den trocknen Salzen kann die Menge der Alkalien sehr genau durch Erhitzen mit Chlorammonium bestimmt werden, wenn man so verfährt, wie S. 286 bei der Zersetzung der zinnsauren Alkalien angegeben ist. Gewöhnlich wird schon die ganze Menge des Tellurs nach einer einmaligen Mengung der Verbindung mit Chlorammonium und einem einmaligen Erhitzen vollständig ausgetrieben.

LI. Selen.

Bestimmung des Selens und der selenichten Säure. — Will man die Quantität von selenichter Säure in ihrer Lösung in Wasser, in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure oder in Königswasser bestimmen, so kann man dieselbe im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampfen. Man darf die Säure aber nur einer Temperatur von 100° und keiner höheren aussetzen, weil sie sonst anfängt sich zu verflüchtigen. Enthielt die Lösung Salpetersäure, so ist diese bei 100° noch nicht gänzlich verflüchtigt; man mufs dann etwas Wasser hinzufügen, und wieder bei 100° abdampfen, wodurch die Salpetersäure verflüchtigt wird. Die selenichte Säure durch Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure und einer gewogenen Menge von Bleioxyd und durch Glühen der trocknen Masse (S. 387) zu bestimmen, gelingt nicht, weil dabei selenichte Säure entweicht. Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es

Digitized by Google

am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, Chlorwasserstoffsäure und eine Auflösung von schweflichter Säure oder von schweflichtsaurem Alkali. Im letztern Fall mufs aber mehr Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, als nöthig ist, um das schweflichtsaure Alkali vollständig zu zersetzen. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen in kurzer Zeit reducirt und scheidet sich als ein zinnoberrothes Pulver ab, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatze von schweflichter Säure keine rothe Färbung mehr entsteht, so wird das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer reducirt. In jedem Falle ist es aber gerathen, die Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, von Neuem mit schweflichter Säure zu versetzen, und sie darauf längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, dafs die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden war.

Eine Lösung von reiner selenichter Säure wird durch schweflichte Säure gar nicht reducirt, auch nicht beim Erhitzen. Erst nach dem Zusetzen von etwas Chlorwasserstoffsäure beginnt die Reduction vermittelst schweflichter Säure. Wendet man statt der Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure an, so geschieht die Reduction durch schweflichte Säure sehr langsam und nicht vollständig.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure, so mufs diese vor dem Zusetzen der schweflichten Säure erst durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man concentrirt zu dem Ende die Flüssigkeit durch Eindampfen und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zur heifsen Lösung, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichte Säure.

Das Selen kann aus den Lösungen der selenichten Säure auch durch phosphorichte Säure reducirt werden; aber auch nur (wie durch schweflichte Säure) bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Die Reduction erfolgt indessen bei demselben Verfahren weit schwieriger und langsamer als die Reduction der tellurichten Säure durch phosphorichte Säure (S. 429).

Man mufs zur Abscheidung des Selens wohl fast immer die schweflichte Säure der phosphorichten vorziehen. Es giebt indessen

Digitized by Google

einige Fälle, wo die schweflichte Säure nicht gut angewandt werden kann, und die phosphorichte Säure vorgezogen werden mufs.

Bestimmung der Säuren des Selens als Schwefelselen. — Die selenichte Säure kann aus ihren Lösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelselen gefällt werden, das nach dem Trocknen einen starken Stich ins Rothe erhält. (Dasselbe ist wohl nur eine innige Mengung von Schwefel und Selen nach dem bestimmten Verhältnisse SeS^2, Thl. I. S. 600.) Man kann aus dem Gewichte des bei 100° oder etwas unter 100° getrockneten Niederschlags genau die Menge des Selens und der selenichten Säure in der Lösung berechnen.

Wenn man indessen nicht vollkommen überzeugt sein kann, dafs das erhaltene Schwefelselen rein ist, und wenn man eine Einmengung von Schwefel darin vermuthet, so mufs die Menge des Selens in ihm durch einen Versuch gefunden werden. Man oxydirt es, noch im feuchten Zustande mit dem Filtrum mit Königswasser oder besser mit Chlorwasserstoffsäure und einem Zusatze von chlorsaurem Kali. Auch durch rauchende Salpetersäure kann bei gehöriger Behandlung eine vollständige Lösung des Schwefelselens erfolgen. Leicht und schnell indessen kann das Schwefelselen oxydirt werden, wenn man es auf dieselbe Weise mit Chlorgas behandelt, wie Schwefeltellur, wenn man in diesem die Menge des Tellurs finden will (S. 430). Es wird durch das Chlorgas das Selen früher oxydirt als der Schwefel, aber es ist zweckmäfsig das Schwefelselen vollständig zu oxydiren, weil der zuerst ausgeschiedene Schwefel, wenn er auch von ganz gelber Farbe ist, dennoch etwas Selen enthalten kann. — Die Lösung enthält Selensäure. Sie wird so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, und erhitzt von Neuem. Riecht sie dann nicht mehr nach Chlor, so wird die selenichte Säure durch schweflichte Säure zu Selen reducirt.

Abscheidung des Selens aus Lösungen von Selencyankalium. — Man kann das Selen in den Säuren des Selens so wie auch in vielen andern Verbindungen sehr gut auf die Weise bestimmen, dafs man dieselben mit Cyankalium schmelzt; es bildet sich dadurch Selencyankalium, das in Wasser leicht auflöslich ist, und aus dessen Lösung das Selen durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz vollständig gefällt werden kann.

Das Zusammenschmelzen der Selenverbindungen mit Cyankalium geschieht in einem Kolben oder Tiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Tellur S. 432 beschrieben ist. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs beim Schmelzen von reiner selenichter Säure mit Cyankalium sich etwas selenichte Säure verflüchtigt, ehe das Cyankalium auf dieselbe einwirkt. Es ist

Digitized by Google

daher nothwendig, die selenichte Säure vor dem Schmelzen mit Cyankalium in selenichtsaures Alkali überzuführen, was durch Abdampfen mit einem kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali geschieht.

Obgleich das Selencyankalium lange nicht so empfindlich ist gegen die kleinsten Mengen von atmosphärischer Luft wie das Tellurkalium (S. 431), so haben doch vielfältige Versuche gezeigt, dafs man nur dann genaue Resultate erhält, wenn das Schmelzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vor sich geht. Die geschmolzene Masse ist von brauner Farbe; sie löst sich vollständig in Wasser zu einer farblosen Lösung auf. Man verdünnt dieselbe mit nicht zu vielem Wasser und erhitzt sie längere Zeit bis zum Kochen, darauf läfst man sie erkalten, übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Es scheidet sich nun alles Selen aus, das sich dann bald vollständig gut absetzt, worauf man es filtrirt. Das ausgewaschene Selen wägt man nach dem Trocknen bei 100°.

Es ist durchaus nothwendig, dafs man genau so verfährt, wie es so eben angegeben ist. Verdünnt man die Lösung mit zu vielem Wasser, so scheidet sich das Selen schwerer und weit langsamer ab. Die geschmolzene Masse besteht zwar aus Selencyankalium, aber neben demselben hat sich Selenkalium gebildet. Wird daher die Lösung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so entweicht Selenwasserstoffgas, und ein über der Oberfläche der Flüssigkeit gehaltenes Papier, das mit einer Bleioxydlösung getränkt ist, wird gebräunt. Dies ist nicht der Fall, wenn die wässerige Lösung der geschmolzenen Masse vor der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird; das Selenkalium in derselben wird durch das überschüssige Cyankalium in Selencyankalium verwandelt.

Man erhält nach dieser Methode sehr genaue Resultate. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit ist gewöhnlich kein Selen, oder nur eine sehr geringe Spur davon zu entdecken, die als selenichte Säure darin enthalten, und durch schweflichte Säure abzuscheiden ist.*)

Nicht blofs durch Schmelzen mit Cyankalium wird das Selen in Selencyankalium verwandelt, sondern auch schon durch Erhitzen mit einer Auflösung von Cyankalium. Ist das Selen in fein zertheiltem Zustande, so wird es ziemlich leicht aufgelöst. Die Lösung enthält Selencyankalium; durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird das Selen vollständig gefällt. Diese Eigenschaft des

---

*) Aus einer sehr verdünnten Lösung des Selencyankaliums, aus welcher sich durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das Selen sehr langsam absetzt, scheidet sich, wenn das Selen abfiltrirt worden ist, noch eine Spur von Selen durch langes Stehen ab. Dasselbe ist merkwürdigerweise blau.

Digitized by Google

Selens, sich durch Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium zu Selencyankalium aufzulösen, kann bei manchen Trennungen des Selens von anderen Stoffen mit vielem Vortheil benutzt werden.

Die Säuren des Selens hingegen verwandeln sich nicht in Selencyankalium, wenn ihre Lösungen mit einer Lösung von Cyankalium auch sehr lange erhitzt und gekocht werden. Wird die Lösung dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erfolgt nicht die geringste Ausscheidung von Selen.

Abscheidung des Selens aus den Lösungen von Selenkalium. — Werden die Salze der selenichten Säure oder der Selensäure mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geschmolzen, so werden sie vollständig in Selenkalium oder in Selennatrium verwandelt, aus deren Lösung in Wasser das Selen durch den Sauerstoff der Luft vollständig gefällt werden kann. Man führt diese Reduction genau so aus, wie die der oxydirten Tellurverbindungen (S. 433). Man löst die geschmolzene röthlichbraune Masse in Wasser auf, und leitet durch die mit nicht zu wenigem Wasser verdünnte Lösung einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft, wodurch die anfangs schwach gefärbte Flüssigkeit dunkelbraun wird, und allmälig alles Selen vollständig gefällt wird, das nach 18 bis 20 Stunden filtrirt werden kann. Ist dasselbe mit Porcellanstückchen, die sich vom Tiegel abgelöst haben, gemengt, so werden diese auf die S. 434 angegebene Weise berücksichtigt.

Bestimmung der Selensäure. — Ist das Selen als Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es weder daraus durch schweflichte Säure reducirt, noch durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen gefällt werden. Man mufs die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend bei gelinder Hitze erwärmen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure reducirt oder durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen gefällt werden.

Allgemein pflegte man die Selensäure aus neutralen oder aus sauren Lösungen als selensaure Baryterde zu fällen, und aus dem Gewichte derselben das der Selensäure zu berechnen.

Diese Methode der Bestimmung der Selensäure ist aber ganz zu verwerfen, und zwar vorzüglich aus zwei Ursachen. Die selensaure Baryterde hat in einem weit gröfseren Grade, als dies bei der schwefelsauren Baryterde der Fall ist, die Neigung, sich mit anderen löslichen Baryterdesalzen und mit Salzen der Alkalien, falls diese vorhanden sind, so innig zu verbinden, dafs diese gar nicht, auch nicht durch anhaltende Behandlung mit heifsem Wasser davon zu trennen sind.

Digitized by Google

Und dann ist die selensaure Baryterde durchaus nicht so unauflöslich, wie die schwefelsaure Baryterde, namentlich nicht in verdünnten Säuren. Durch Zusatz von Alkohol läfst sich die Löslichkeit zwar vermindern, aber dann ist der Niederschlag noch viel weniger rein.

Es ist nun zwar möglich, dafs man bei der Fällung der Selensäure durch ein Baryterdesalz mit oder ohne Anwendung von Alkohol ein richtiges Resultat erhält, aber wahrscheinlicher ist es, dafs man bedeutend zu viel oder zu wenig erhält. Das Resultat ist ganz unsicher.

Ist Selensäure allein, oder nur mit Salpetersäure in einer Lösung, so kann die Menge derselben vermittelst einer gewogenen Menge von Bleioxyd auf die Weise bestimmt werden, wie es bei der Arseniksäure angegeben ist (S. 387).

Trennung des Selens vom Chrom, Uran, Thallium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Die Trennung der selenichten Säure von den Oxyden dieser Metalle kann durch Schwefelwasserstoffgas in der chlorwasserstoffsauren oder, wenn Thallium vorhanden ist, schwefelsauren Lösung bewerkstelligt werden.

Da die erwähnten Oxyde in ihren Lösungen in Chlorwasserstoffsäure durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so können sie mit Ausnahme des Thalliums, weil das Chlorthallium sehr schwer löslich ist, durch dieselbe von der selenichten Säure getrennt werden, aus welcher dadurch das Selen abgeschieden wird.

Ist indessen Selensäure mit den genannten Oxyden verbunden, so mufs diese durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt werden, wenn die Scheidung mittelst Schwefelwasserstoffgas oder mittelst schweflichter Säure statt finden soll. Man kann aber in diesem Falle die Trennung durch Schwefelammonium bewirken, von welchem die Selensäure nicht verändert wird.

Die Trennung des Selens von diesen Metallen, wie überhaupt von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium nicht löslich sind, gelingt aber durch Schwefelammonium nicht, wenn die Auflösung das Selen als selenichte Säure enthält. In diesem Falle enthalten die gefällten Schwefelmetalle mehr oder weniger Selen. Auch durch Schmelzen der festen Verbindungen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man die Schwefelmetalle nicht frei von Selen. — Man kann aber die selenichte Säure in der Lösung der selenichtsauren Oxyde in Selensäure überführen, indem man zu der Lösung so viel Kalihydrat hinzufügt, dafs dieselbe in einem nicht zu grofsen Ueberschusse vorhanden ist, und dann durch das Ganze Chlor-

Digitized by Google

gas leitet, bis dasselbe vorwaltet. Hierauf übersättigt man die Lösung mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium hinzu.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde mit Selen verbunden sind, so werden die Verbindungen in Salpetersäure, in Königswasser oder am besten in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali aufgelöst, und dann aus der Lösung die selenichte Säure von den Metalloxyden auf die erwähnte Weise getrennt.

Mehrere dieser Selenverbindungen können sehr gut durch Chlorgas auf eine weiter unten anzuführende Methode zersetzt werden.

Trennung des Selens vom Kupfer, Wismuth und Cadmium. — Man mufs in den Lösungen, wenn sie das Selen als selenichte Säure enthalten, die Trennung durch schweflichte Säure zu bewirken suchen oder durch Chlorgas die selenichte Säure in Selensäure verwandeln. Enthält die Lösung Selensäure, so können durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium Schwefelmetalle gefällt werden; die Selensäure wird dadurch nicht verändert.

Was die Verbindungen des Selens mit diesen Metallen betrifft, so kann namentlich die Verbindung des Kupfers mit dem Selen sehr gut durch Chlorgas zerlegt werden.

Trennung des Selens vom Silber. — Wenn die Verbindung in Salpetersäure gelöst worden ist, so wird aus der Lösung das Silberoxyd als Chlorsilber abgeschieden. Auch das Selensilber wird in Salpetersäure gelöst, und die Lösung eben so behandelt. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Selensilber ziemlich schwer, in concentrirter Salpetersäure hingegen ziemlich leicht auf.

Werden Selensilber oder selenichtsaures Silberoxyd mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Schwefel geschmolzen, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält das ungelöste Schwefelsilber nur geringe Mengen von Selen. Es ist nicht untersucht worden, ob durch wiederholtes Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Schwefel das Silber vollständig vom Selen getrennt werden kann.

Wird Selensilber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht, so verliert es Selen, aber es ist bei Anwendung von Rothglühhitze nicht möglich, alles Selen vom Silber zu verjagen; es bleibt ein schwarzes Selensilber mit einem geringeren Selengehalte zurück.

Die Zerlegung des Selensilbers, das in der Natur vorkommt, kann sehr leicht durch Chlorgas bewirkt werden.

Trennung des Selens vom Quecksilber. — Die Trennung des Selens vom Quecksilber und die der Säuren des Selens von den Oxyden dieses Metalls hat dadurch eine besondere Wichtigkeit, dafs das Selenquecksilber in der Natur sehr verbreitet zu sein scheint, und sehr viele Selenmineralien gröfsere oder geringere Mengen von Selen-

Digitized by Google

quecksilber enthalten. Ueberall da, wo sich Spuren von Selen finden, findet man auch häufig Spuren von Quecksilber.

Das Selenquecksilber wird (wie das Schwefelquecksilber) durch Erhitzen mit Salpetersäure nicht angegriffen. Durch Königswasser hingegen erfolgt eine schnelle Einwirkung, wenn es damit erhitzt wird.

Man kann die Menge des Quecksilbers in den selenhaltigen Verbindungen durch Erhitzen derselben mit Kalkerde bestimmen, indem man so verfährt, wie es S. 188 beschrieben ist. Besser aber ist es, die Zersetzung auf nassem Wege zu bewirken, weil man dann alle Bestandtheile der Verbindung besser zu bestimmen im Stande ist. Die Verbindungen werden in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Zu der salpetersauren Lösung mufs Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Man verdünnt die Lösung mit vielem Wasser, und fügt zu derselben phosphorichte Säure (durch Zerfliefsen des Phosphors erhalten). Bei der grofsen Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur wird dadurch die selenichte Säure nicht reducirt, wohl aber alles Quecksilberchlorid vollständig in Quecksilberchlorür verwandelt. Nachdem Alles länger als 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wird das Quecksilberchlorür filtrirt und in der filtrirten Flüssigkeit die selenichte Säure durch schweflichte Säure zersetzt.

Wenn man Selenquecksilber durch Erhitzen in Chlorgas zersetzt, so wird nicht nur alles Selen, sondern auch alles Quecksilber als Chlorid verflüchtigt. Aber das in der Natur vorkommende Selenquecksilber enthält oft viel Schwerspath und Kalkspath, von welchen es schwer und nicht vollkommen mechanisch zu trennen ist. Durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure kann es vom Kalkspath gereinigt werden; durch die Behandlung mit Chlorgas bleibt in der Glaskugel der Schwerspath unzersetzt zurück.

Trennung des Selens vom Blei. — Die verschiedenen Arten des in der Natur vorkommenden Selenbleis werden am zweckmäfsigsten durch Chlorgas auf die weiter unten zu beschreibende Weise zersetzt. Da sie fast alle Selenquecksilber enthalten, so kann dies auf diese Weise besonders gut bestimmt werden, indem alles Quecksilber vollständig als Chlorid mit dem Selenchlorid verflüchtigt wird. Das rückständige Chlorblei darf nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst leicht etwas davon verflüchtigt werden kann.

Die oxydirten Verbindungen des Selens mit dem Blei werden, wenn sie selenichte Säure enthalten, in möglichst wenig Salpetersäure gelöst. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, und setzt ein Achtel vom Volumen derselben an Alkohol, und darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. In der filtrirten Flüssigkeit wird die

Digitized by Google

selenichte Säure zersetzt, nachdem vorher der Alkohol verjagt und die Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure zerstört worden ist.

Das Selenblei wird nach seiner Lösung in Salpetersäure eben so behandelt. Es löst sich darin auf, wenn es frei von Selenquecksilber und von Schwefelblei ist.

Die Verbindung der Selensäure mit dem Bleioxyd hingegen ist in Salpetersäure sehr schwer und fast nicht vollständig löslich. Man suspendirt sie in Wasser, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch. Es wird dadurch nach und nach Schwefelblei erzeugt, während Selensäure sich in Wasser löst. Wenn das Selen in derselben bestimmt werden soll, so reducirt man sie vermittelst Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure, und zersetzt diese mit schweflichter Säure.

Das Selenblei sowohl, so wie auch die oxydirte Verbindung des Selens mit dem Blei können noch auf eine andere Weise zerlegt werden. In sehr fein gepulvertem Zustande mengt man sie innig mit dem sechsfachen Gewicht einer Mischung aus 2 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil salpetersaurem Kali, bringt das Gemenge in einen geräumigen Platintiegel und bedeckt das Ganze mit einer Schicht des Gemenges von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali. Hierauf erhitzt man den Tiegel allmälig längere Zeit bis zum dunkeln Rothglühen, wobei die Masse zuletzt gröfstentheils schmilzt. Man mufs sich aber hüten, den Tiegel, auch nur am Boden, bis zum hellen Rothglühen zu bringen, weil dann das Platin von dem sich unter Schäumen zersetzendem salpetersaurem Alkali angegriffen wird. Um ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden und doch den ganzen Tiegel bis zum dunkeln Rothglühen zu bringen, kann man eine einfache Spirituslampe anwenden, oder die Flamme eines Bunsenschen Brenners, nachdem man sie vorher durch ein oder zwei Drathnetze hat schlagen lassen.

Die geschmolzene Masse behandelt man nach dem Erkalten mit Wasser. Dasselbe löst selensaures, kohlensaures, salpetrichtsaures und salpetersaures Alkali auf, während Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von dem sich in geringer Menge ausscheidendem Schwefelblei abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und so lange bei mäfsiger Hitze abgedampft, bis die Salpetersäure darin zerstört, und die Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist, welche man darauf mit schweflichter Säure zersetzt. Das Bleioxyd löst man in Salpetersäure, wobei oft fremde Stoffe, welche mit dem Selenblei gemengt waren, ungelöst zurückbleiben, das erhaltene Schwefelblei kocht man ebenfalls mit Salpetersäure, vereinigt die Lösungen und fällt vermittelst Schwefelsäure und Alkohol schwefelsaures Bleioxyd.

Digitized by Google

Wie das Selenblei und die oxydirten Verbindungen des Selens mit dem Blei können überhaupt alle Selenverbindungen mit Metallen zersetzt werden, deren Oxyde in kohlensaurem Alkali unauflöslich sind.

Trennung des Selens vom Antimon. — Die oxydirten Verbindungen werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wenn sie darin löslich sind; man fügt zu der Lösung Weinsteinsäure und scheidet die selenichte Säure durch schweflichte Säure ab. War Selensäure vorhanden, so mufs diese vor dem Zusatze der Weinsteinsäure zu selenichter Säure reducirt worden sein. Die Gegenwart von Weinsteinsäure hindert nicht die Reduction der selenichten Säure vermittelst der schweflichten Säure.

Werden die metallischen Verbindungen durch Chlorgas zersetzt, so werden die Chloride des Selens und des Antimons gemeinschaftlich verflüchtigt, und lösen sich in dem Wasser der Vorlage, das Weinsteinsäure enthalten mufs, vollständig auf. In der Lösung geschieht die Trennung auf die so eben erörterte Weise.

Die metallischen Verbindungen des Antimons und des Selens können auch in Königswasser aufgelöst werden; die Lösung wird auf die beschriebene Weise behandelt.

Trennung des Selens vom Arsenik. — Die Trennung geschieht auf ähnliche Weise wie die des Antimons vom Selen, nur dafs die Gegenwart der Weinsteinsäure nicht nöthig ist, wenn die Säuren des Arseniks aufgelöst werden.

Eine vollkommene Trennung der arsenichten Säure von der selenichten Säure findet nicht statt, wenn man beide vermittelst des Schwefelwasserstoffgases als Schwefelverbindungen fällt, und diese nach dem Auswaschen vom freien Schwefelwasserstoff mit Ammoniak digerirt. Das Schwefelselen SeS^2 ist zwar ganz unauflöslich in Ammoniak, während das Schwefelarsenik AsS^3 darin leicht löslich ist, dessen ungeachtet löst sich gemeinschaftlich mit dem Schwefelarsenik eine geringe Menge von Selen auf.

Trennung des Selens vom Tellur. — Man schmelzt das Selen und Tellur oder die Sauerstoffverbindungen derselben mit Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoff, wobei man genau so verfährt, wie es S. 432 angegeben ist. War freie selenichte Säure vorhanden, so mufs diese zuvor durch kohlensaures Alkali gesättigt werden (S. 443).

Nachdem das Ganze im Strome des Wasserstoffgases vollständig erkaltet ist, löst man die geschmolzene Masse in vielem Wasser, wodurch sich schon Tellur abscheidet, und leitet durch die Flüssigkeit einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene Tellur abfiltrirt. Die abfiltrirte Lösung des

Digitized by Google

Selencyankaliums wird so behandelt, wie es oben S. 442 gezeigt worden ist.

Wenn man mit Sorgfalt so verfährt, wie es früher beschrieben ist, so erhält man genaue Resultate.

Trennung des Selens von Metallen vermittelst Chlorgas. — Die Trennung des Selens von vielen Metallen läfst sich sehr gut dadurch bewirken, dafs man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den anderen nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu des Apparates, welcher weiterhin bei der Zersetzung der Schwefelmetalle vermittelst Chlorgas beschrieben ist.

Durch die erste Einwirkung des Chlorgases werden die Selenmetalle mehr oder weniger heifs; wartet man mit dem äufsern Erhitzen, bis die Kugel sich wieder abgekühlt hat, und erhitzt man dann anfangs nur sehr gelinde, so bildet sich festes weifses Selenchlorid, das sich später in dem Wasser der Vorlage vollständig auflöst, und nicht das pomeranzengelbe ölige Selenchlorür, welches durch Wasser unter Abscheidung von Selen zersetzt wird.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, dafs schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen in einer angewandten Quantität der Verbindung von einigen Grammen vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch vorsichtiges Erhitzen das Selenchlorid aus der Kugel in die Vorlage getrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läfst alsdann die Kugel erkalten, schneidet darauf die Röhre an der verengten Stelle mit einer scharfen Feile ab, und verschliefst sogleich die Oeffnung des hintern Stückes mit einem Glasstabe, der an seinem Ende befeuchtet ist. Es wird nun das Selenchlorid dadurch nach und nach feucht, so dafs es nach einiger Zeit in die Vorlage mit Wasser gespült werden kann.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetal-

Digitized by Google

len; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Vorlage enthält das Selen wenigstens theilweise als Selensäure. Bei sehr gelinder Temperatur wird zuerst das freie Chlor verflüchtigt; dann fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu und erhitzt so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist, worauf man die selenichte Säure durch schweflichte Säure abscheidet.

Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man darauf in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist. Durch die Einwirkung der schweflichten Säure ist das ursprünglich in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt worden.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheilhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, wie dies schon früher bemerkt wurde, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr mäfsig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Trennung der Säuren des Selens von den Erden. — Wenn die Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure löslich sind, so kann aus der Lösung (wenn man in derselben die Selensäure durch Erhitzen in selenichte Säure verwandelt hat), das Selen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen, oder durch schweflichte Säure abgeschieden werden. Letztere Methode der Abscheidung mufs nicht angewandt werden, wenn alkalische Erden vorhanden sind, welche mit der Schwefelsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bilden.

Die Verwandlung der Selensäure in selenichte Säure in den Verbindungen mit alkalischen Erden, namentlich die Zersetzung der selensauren Baryterde durch Chlorwasserstoffsäure erfolgt auch durch langes Kochen so äufserst langsam, dafs man nicht deutlich das Chlor, welches dabei frei wird, durch den Geruch bemerken kann. Es ist daher nicht möglich, die Zusammensetzung der selensauren Baryterde auf diese Weise zu bestimmen. Es kann dies aber leicht geschehen, wenn man die Verbindung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist bei öfterem Umrühren die Zersetzung nach mehreren Stunden vollendet, es hat sich kohlensaure Baryterde gebildet und selensaures Alkali; in der filtrirten Lösung kann durch Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure verwandelt werden. Zweifach kohlensaures Alkali greift die selensaure Baryterde nur wenig an.

Digitized by Google

In den Verbindungen der alkalischen Erden mit der selenichten Säure und der Selensäure kann man die Menge der Base auf die Weise bestimmen, dafs man die Verbindung im Porcellantiegel mit der fünffachen Menge von Chlorammonium mengt und das Gemenge bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums erhitzt. Man wiederholt die Operation bis das Gewicht der zurückbleibenden Chlorverbindung sich nicht mehr verändert.

Auch durch Schmelzen mit Cyankalium auf die S. 442 beschriebene Weise werden die Verbindungen der Selensäure mit den alkalischen Erden zersetzt, bisweilen mit einer Art von Feuererscheinung. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt; man kocht das Ganze, um das Selen vollständig in Selencyankalium zu verwandeln, und filtrirt die entstandene kohlensaure alkalische Erde ab. Nach dem Auswaschen wird dieselbe in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach früher beschriebenen Methoden ihrer Menge nach bestimmt. Aus der Lösung des Selencyankaliums fällt man das Selen vermittelst Chlorwasserstoffsäure.

Trennung der Säuren des Selens von den Alkalien. — Wenn man zu der Lösung der selenichtsauren Alkalien Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so kann in der Lösung die selenichte Säure durch schweflichte Säure oder durch Schwefelwasserstoffgas bestimmt werden. In der vom Selen oder Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge der Alkalien, am besten als schwefelsaure Alkalien, indem man etwas Schwefelsäure hinzufügt und abdampft.

In der Lösung der selensauren Alkalien mufs die Selensäure durch Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt werden.

In den trocknen Salzen der Alkalien mit der selenichten Säure und der Selensäure kann die Menge des Alkalis sehr genau durch Erhitzen derselben mit Chlorammonium bestimmt werden. Man verfährt dabei so, wie bei der Bestimmung der Alkalien in den Verbindungen derselben mit Zinnsäure (S. 286).

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind beide Säuren in einer Lösung enthalten, so wird in derselben zuerst die selenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen gefällt. War die Auflösung nicht sauer, so wird sie durch verdünnte Schwefelsäure sauer gemacht. Nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt man mit Chlorwasserstoffsäure, und führt die Selensäure in selenichte Säure über, welche man durch schweflichte Säure in Selen verwandelt.

Es geht nicht an, die in der Lösung enthaltene selenichte Säure zuerst mit schweflichter Säure zu reduciren, weil dies nur bei Gegen-

Digitized by Google

wart von Chlorwasserstoffsäure gelingt, welche aber nicht angewendet werden darf, weil durch dieselbe die Selensäure zersetzt wird.

Man könnte auch maafsanalytisch die Menge des Chlors bestimmen, welches vermittelst Chlorwasserstoffsäure durch die Selensäure entwickelt wird, und dadurch die Menge derselben finden.

LII. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels und Trennung desselben von anderen Substanzen im Allgemeinen, und besonders von verbrennlichen. — Bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels verwandelt man ihn meistens in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt, wodurch sie sich oxydirt und sich in der Säure auflöst. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und oft eine sehr lange Digestion in der Wärme, wenn eine nicht concentrirte Salpetersäure oder Königswasser angewandt wird. In fast allen Fällen oxydirt sich die mit dem Schwefel verbundene Substanz (namentlich wenn diese ein Metall ist) früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge derselben schon aufgelöst, während ein grofser Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme und beim Kochen als zusammengebackene, gelbe Klumpen, nach kürzerer indessen als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. Wenn der Schwefel sich durch Kochen mit der Säure zusammengeballt hat und geschmolzene Kugeln bildet, so wird er durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure sehr wenig angegriffen, und die gänzliche Oxydirung desselben würde eine sehr lange Zeit erfordern. Ist der Schwefel von rein gelber Farbe und ganz oder theilweise pulverförmig, so verdünnt man daher das Ganze mit Wasser, filtrirt nach dem Erkalten den Schwefel auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum und wäscht ihn aus. Hat sich der Schwefel aber ganz zu einer oder mehreren Kugeln zusammengeballt, so kann man die Flüssigkeit davon abgiefsen, die Kugeln des Schwefels mit Wasser abwaschen und auf einem gewogenen Uhrglase sammeln.

Der auf ein Uhrglas gebrachte Schwefel kann vor dem Wägen bei 60—70° getrocknet werden. Der auf einem gewogenen Filtrum gesammelte Schwefel mufs bei möglichst genau derselben Temperatur

Digitized by Google

getrocknet werden, bei welcher das Filtrum vorher getrocknet war, weil beim Erwärmen eines Filtrums bei Temperaturen unter 100° in einem gewöhnlichen Luftbade bis zum constanten Gewicht das letztere bei verschiedenen Temperaturen merklich verschieden ist, und zwar bei gleichen Temperaturdifferenzen um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. — Fein zertheilter Schwefel wird zwar bei längerem Erwärmen bei 100° merklich leichter, erst bei etwa 70° hört diese Gewichtsabnahme auf, doch wird es meistens zweckmäfsig sein, nicht ein bei 70° getrocknetes Filtrum anzuwenden und dasselbe später mit dem Schwefel wieder bei 70° zu trocknen, sondern ein bei 100° getrocknetes Filtrum und dasselbe mit dem Schwefel erst mehrere Stunden bei 70° zu trocknen und dann etwa eine Stunde bei 100°.

Ausgeschiedener Schwefel, auch wenn er sich zusammengeballt hat oder gar geschmolzene Kugeln bildet, läfst sich in nicht sehr langer Zeit durch eine mäfsige Menge rother rauchender Salpetersäure vollständig oxydiren, wenn man dieselbe nur so weit erwärmt, anfangs bis etwa 70°, dafs der Schwefel unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird, ohne die Säure bis zum Sieden zu erhitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine äufserlich merkliche Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure auf Schwefel statt, beim Kochpunkt der Säure ist die Einwirkung anfangs heftig, läfst dann aber allmälig nach, die Säure wird durch das Sieden verdünnter und der Schwefel schmilzt zusammen.

Aus der vom Schwefel abfiltrirten oder aus der nach vollständiger Oxydation desselben erhaltenen Lösung wird durch Zusatz von Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde abgeschieden. Hierbei, wie überhaupt bei der Fällung der Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz ist Folgendes zu beachten.

Die schwefelsaure Baryterde ist in reinem Wasser, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht merklich löslich. In einer Lösung aber, die gröfsere Mengen anderer Salze, besonders Chloralkalien oder salpetersaure Alkalien, enthält, kann Schwefelsäure vorhanden sein, auch wenn so viel gelöste Baryterdesalze da sind, dafs Schwefelsäure einen deutlichen Niederschlag giebt. Aus einer solchen Lösung scheidet sich nach mehreren Tagen noch schwefelsaure Baryterde ab, ohne dafs jedoch die Fällung vollständig wird; dies geschieht erst durch Zusatz einer gröfsern Menge eines Baryterdesalzes.

Setzt man zu einer concentrirten viel Schwefelsäure enthaltenden Lösung auf ein Mal eine gröfsere Menge concentrirtes Chlorbaryum, so läfst sich der auf diese Weise plötzlich ausgeschiedene Niederschlag nicht gut filtriren, er geht zum Theil mit der Flüssigkeit durch das Filtrum. Dies ist besonders der Fall, wenn die Lösung Chloralkalien

Digitized by Google

enthält. Wird aber die schwefelsaure Baryterde aus einer verdünnten Lösung durch Zusatz von sehr stark verdünntem Chlorbaryum gefällt, so dafs die Ausscheidung nicht plötzlich stattfindet, so erhält man beim Filtriren und Auswaschen eine klare Flüssigkeit.

Der Niederschlag, welcher durch Baryterdesalze in einer Lösung hervorgebracht wird, die Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthält, ist nie ganz reine schwefelsaure Baryterde.

Fällt man aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung von schwefelsaurem Kali, welche Chlorkalium enthält, vermittelst Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde, so enthält der Niederschlag auch Schwefelsäure (die sich durch Glühen entfernen läfst), schwefelsaures Kali und Chlorbaryum. Die Menge dieser drei Körper ist abhängig von der Temperatur, bei welcher die schwefelsaure Baryterde sich bildet, sie ist gröfser, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, als wenn bei Siedhitze, und ist abhängig von den in der Lösung in dem Augenblicke enthaltenen Substanzen, in welchem die Abscheidung der schwefelsauren Baryterde stattfindet.

Setzt man das sehr stark verdünnte Chlorbaryum tropfenweise unter Umrühren zu der ebenfalls verdünnten mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des schwefelsauren Kalis und Chlorkaliums, so dafs die schwefelsaure Baryterde sich ausscheidet in einer Lösung, die kein überschüssiges Chlorbaryum enthält, so ist der Niederschlag fast frei von Chlorbaryum, enthält aber gröfsere Mengen von Schwefelsäure und schwefelsaures Kali; nach dem Glühen, wobei Schwefelsäure und schweflichte Säure entweichen, ist er weich und wiegt zu wenig. Scheidet sich die schwefelsaure Baryterde aber in einer Lösung aus, die viel überschüssiges Chlorbaryum enthält, fällt man z. B. durch einmaliges Zusetzen eines Ueberschusses einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum, so enthält der Niederschlag erhebliche Mengen von Chlorbaryum, schwefelsaures Kali und wenig Schwefelsäure; beim Glühen entweichen geringe Mengen von Schwefelsäure, von schweflichter Säure und Spuren von Chlorwasserstoff, der Niederschlag ist zusammengebacken und wiegt zu viel. Die Menge der mitgefällten Schwefelsäure und des schwefelsauren Kalis nimmt zu mit der Menge der vorhandenen Kalisalze, und die Menge des Chlorbaryums mit der der anwesenden Chlorverbindungen.

Hat sich die schwefelsaure Baryterde erst unrein abgeschieden, so nutzt es wenig, dieselbe vor dem Glühen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder mit Chlorbaryum zu kochen; eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd ist ohne Einflufs. — Wird der Niederschlag nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst diese Chlorkalium, aber nur wenig Chlorbaryum auf.

Digitized by Google

Enthält eine Lösung statt der Kalisalze Natronsalze, so treten dieselben Fehlerquellen ein, nur ist die Menge der mitgefällten Schwefelsäure kleiner, die des Chlorbaryums gröfser. — Ammoniaksalze verhalten sich ähnlich wie die Kalisalze, beim Glühen des Niederschlags wird aufser der Schwefelsäure auch das schwefelsaure Ammoniumoxyd entfernt, so dafs man weit leichter einen Verlust erhält. — Sind in der Lösung keine Salze der Alkalien vorhanden, so enthält der Niederschlag Chlorbaryum und Schwefelsäure, deren Mengen von den erwähnten Umständen auf gleiche Weise abhängig sind.

Hieraus ergiebt sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig. Man erhitzt die stark verdünnte etwas Chlorwasserstoffsäure enthaltende Lösung, in welcher die Schwefelsäure bestimmt werden soll, zum Kochen, und fügt dann die ebenfalls sehr stark verdünnte heifse Lösung von Chlorbaryum unter Umrühren rasch hinzu. Die Flüssigkeit bleibt, besonders bei Gegenwart von viel Chloralkalien, einige Augenblicke klar, ehe sich die schwefelsaure Baryterde krystallinisch abzuscheiden beginnt. Nach einiger Zeit, wenn die Flüssigkeit kalt geworden ist, fügt man dann noch so viel concentrirtes Chlorbaryum hinzu, als nöthig ist, damit die Fällung vollständig wird. Meistens wird man im Stande sein, die Menge des zuerst hinzugefügten Chlorbaryums vorher so zu bemessen, dafs dasselbe in ausreichender Menge, aber in nicht zu grofsem Ueberschusse, vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Alkalien erhält man so ein fast ganz genaues Resultat, bei Gegenwart von Kalisalzen leicht ein etwas zu niedriges, wefshalb man gut thut, in diesem Fall gleich einen gröfsern Ueberschufs von Chlorbaryum, etwa 1 bis 2 grm. zuviel, hinzuzufügen, bei Gegenwart von Natronsalzen darf man beim ersten Zusetzen keinen so grofsen Ueberschufs von Chlorbaryum nehmen, man würde dann ein zu hohes Resultat erhalten. Die so gefällte schwefelsaure Baryterde setzt sich gut ab, und läfst sich nach mehreren Stunden gut filtriren und auswaschen. Scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit durch längeres Stehen noch an den Wänden des Gefäfses ein wenig schwefelsaure Baryterde ab, so war nicht hinreichend Chlorbaryum zugesetzt worden, um die Fällung vollständig zu machen.

Ist in einer Lösung neben Schwefelsäure Salpetersäure vorhanden, so enthält die daraus gefällte schwefelsaure Baryterde gröfsere Mengen salpetersaure Baryterde, und, wenn Alkalien vorhanden sind, auch gröfsere Mengen von salpetersauren Alkalien, und zwar weit mehr, als wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure vorhanden wäre. Es ist deshalb nothwendig, die Salpetersäure vor dem Fällen der schwefelsauren Baryterde zu entfernen, was durch Abdampfen unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure geschehen kann. Hat man dieses versäumt, so läfst sich dem Niederschlag, nach dem Glühen

Digitized by Google

unter Zusatz von etwas festem kohlensaurem Ammoniak, durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure zwar der gröfste Theil des Alkalis, aber nur ein geringer Theil der nicht an Schwefelsäure gebundenen Baryterde entziehen. Aehnlich wie Salpetersäure verhält sich Chlorsäure, auch diese mufs vorher durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Soll eine erhaltene schwefelsaure Baryterde untersucht werden, so bringt man eine gewogene Menge derselben in eine kleine tubulirte Retorte, deren abwärts gebogener Hals mit einer Vorlage, wie sie weiterhin bei der Zersetzung der Schwefelmetalle vermittelst Chlorgas abgebildet ist, verbunden wird. In die Vorlage füllt man reines Wasser. Alsdann läfst man durch einen Trichter oder aus einer Pipette concentrirte destillirte Schwefelsäure in die Retorte fliefsen, und verschliefst den Tubus mit einem Pfropfen, durch den eine Glasröhre bis nahe an die Oberfläche der Schwefelsäure geht. Beim Erwärmen löst sich die schwefelsaure Baryterde leicht auf, 1 grm. in etwa 10 CC. destillirter Schwefelsäure, wenn dieselbe nicht mehr als 1 Atom Wasser enthält. Läfst man während des mäfsigen Erhitzens einen langsamen Luftstrom durch die Retorte gehen, so wird in kurzer Zeit alle bei der Zersetzung etwa gebildete Chlorwasserstoffsäure in die Vorlage übergeführt und kann später vermittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmt werden. Die Auflösung der schwefelsauren Baryterde in der destillirten Schwefelsäure läfst man nach dem Erkalten in eine grofse Menge kalten Wassers fliefsen, wodurch schwefelsaure Baryterde abgeschieden wird, während Alkalien, oder auch Phosphorsäure, welche etwa in der untersuchten schwefelsauren Baryterde vorhanden waren, aufgelöst bleiben, und in der filtrirten Lösung bestimmt werden können. Man thut gut, die schwefelsaure Baryterde nicht eher zu filtriren, bis sie sich vollständig abgesetzt hat und die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Das Filtrum mit dem Niederschlag trocknet man bei nur gelinder Wärme, und nicht ganz vollständig, weil sonst das Papier mürbe wird und zu leicht bricht.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann einige Stunden bei erhöhter, zweckmäfsig zuerst in einem Wasserbade, dessen Temperatur man während der Zeit allmälig von etwa 70° bis auf 100° steigert, und erhitzt endlich mehrere Minuten bis zum Kochen, so löst sich der gewöhnlich zuerst ausgeschiedene pulverförmige Schwefel nach und nach auf. Um zu verhüten, dafs bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas

Digitized by Google

von der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen etwas geräumigen Kolben, und giefst dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge Säure hinzugiefsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Darauf erwärmt man auf die oben angegebene Weise, um den Schwefel vollständig zu oxydiren; man erhält dadurch häufig keine klare Lösung, weil die sich bildenden Salze in der starken Salpetersäure nicht löslich sind, und mufs sich hüten, diese Salze für noch unoxydirten Schwefel zu halten. Beim Verdünnen mit Wasser lösen sich dieselben meistens auf, man dampft die Lösung in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade ein, bis man fast keine Salpetersäure mehr riecht, übergiefst den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, dampft nochmals ein, bis alle Salpetersäure zerstört ist, und fällt dann auf die (S. 456) beschriebene Weise die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum.

Da es von grofsem Vortheil ist, die Schwefelverbindungen vollständig zu oxydiren, so dafs kein Schwefel sich absondert, so wendet man allgemein jetzt nicht mehr verdünnte, sondern rauchende Salpetersäure zur Oxydation der Schwefelverbindungen an.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation von solchen Schwefelverbindungen, welche sehr leicht bei Behandlung mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickeln, auf die Weise, dafs man dieselben gepulvert in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas grofsen Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, sie sodann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Säure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefst. Es ist hierbei nöthig, dafs die Flasche von ziemlich grofsem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung abgeworfen werden kann.

Wenn man die Anwendung der Salpetersäure vermeiden will, oxydirt man den Schwefel in den schwefelhaltigen Substanzen durch chlorsaures Kali mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Man übergiefst die Substanz zuerst mit letzterer Säure, aber nur in dem Fall, wenn die Substanz von der Art ist, dafs sie durch diese Säure nicht leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, und setzt dann in Pausen kleine Mengen von chlorsaurem Kali hinzu, während das Ganze mäfsig erhitzt wird, und wartet mit dem Zusetzen von chlorsaurem Kali jedesmal so lange, bis die zuvor hinzugefügte Menge vollständig zersetzt und nicht mehr viel freies Chlor in dem Gefäfse enthalten ist. Es finden hier übrigens dieselben Erscheinungen Statt, wie bei der Oxydation durch Königswasser oder durch Salpetersäure. Das mit dem Schwefel verbundene Metall oxydirt

Digitized by Google

sich früher als dieser; man fährt daher mit dem Oxydiren so lange fort, bis der Schwefel von ganz gelber Farbe zurückgeblieben ist.

Entwickelt die zu untersuchende Schwefelverbindung aber beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure leicht Schwefelwasserstoff, so kann man ähnlich verfahren, wie es bei Anwendung von rauchender Salpetersäure (S. 458) angegeben ist. In eine geräumige Flasche mit dicht schliefsendem Glasstöpsel bringt man etwas chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure; wenn sich das chlorsaure Kali fast ganz aufgelöst hat, und die Flasche vollständig mit Chlorgas gefüllt ist, wirft man die in einem kleinen Gläschen abgewogene Substanz hinein und verschliefst die Flasche möglichst schnell mit dem Glasstöpsel. Wenn die Substanz in der Flüssigkeit vertheilt ist, was nöthigenfalls durch Schütteln bewirkt wird, läfst man die Flasche einige Zeit stehen, damit aller etwa gebildete Chlorschwefel zersetzt wird, öffnet sie dann, bringt, wenn nöthig, noch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure hinein und verfährt wie oben angegeben ist. — Vor dem Fällen der schwefelsauren Baryterde mufs übrigens alles noch etwa vorhandene chlorsaure Kali durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. (S. 457.)

Nach Cloëz und Guignet kann die Oxydation des Schwefels in Verbindungen auch durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkt werden. Eine gewogene Menge der Substanz wird in einem Kolben mit einer gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali (das frei von schwefelsaurem Kali sein mufs) übergossen. Man bringt dieselbe darin zum Kochen, und fährt mit dem Erhitzen, indem man von Zeit zu Zeit etwas übermangansaures Kali hinzufügt, so lange fort, bis die Flüssigkeit die violette Farbe behält. Der Schwefel wird dann vollständig in Schwefelsäure übergeführt, man fügt nun concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, und erhitzt so lange, bis alles zuerst ausgeschiedene Manganoxyd sich vollständig gelöst hat. Ist die Lösung verdünnt, so geschieht die Auflösung erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat. — Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs übermangansaures Kali durch Unterschwefelsäure weder in alkalischer noch in saurer Lösung zersetzt wird. Man mufs defshalb in Fällen, wo sich Unterschwefelsäure bilden kann, z. B. bei Oxydation von schweflichter Säure durch übermangansaures Kali, die Entstehung der Unterschwefelsäure verhindern, was dadurch geschehen kann, dafs man der zu oxydirenden Substanz vorher Kalihydrat hinzufügt (Fordos und Gélis).

Man kann die Schwefelverbindungen auch auf die Weise oxydiren, dafs man sie fein gepulvert in Wasser suspendirt, und Chlorgas hindurchleitet. Noch mehr beschleunigt man die Oxydation, wenn man statt des Wassers eine verdünnte Kalihydratlösung anwendet, und

Digitized by Google

das Ganze während des Durchleitens des Chlorgases, bis die alkalische Reaction aufgehört hat, erwärmt. Aber auch in diesem Falle wird gewöhnlich das mit Schwefel verbundene Metall früher oxydirt und aufgelöst als der Schwefel. Diese Methode hat mit Ausnahme von wenigen Fällen keine Vorzüge vor den gewöhnlichen Methoden, die Oxydation vermittelst Salpetersäure, Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali zu bewirken. Das gebildete chlorsaure Kali mufs vor der Fällung der schwefelsauren Baryterde zerstört werden.

Viele in Wasser lösliche Schwefelverbindungen z. B. Schwefelkalium, unterschweflichtsaures Natron werden augenblicklich vollständig oxydirt, wenn man die stark verdünnte Lösung in einen grofsen Ueberschufs von Chlorwasser unter Umrühren eingiefst.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat in der abfiltrirten Flüssigkeit die anderen aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde leicht Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher verdünnte Schwefelsäure zu der kochenden Auflösung, doch vermeidet man einen grofsen Ueberschufs dieser Säure; darauf filtrirt man die schwefelsaure Baryterde ab, und fällt die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Statt die Oxydation des Schwefels in Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure vermittelst oxydirender Säuren auszuführen, wendet man häufig eine andere Methode an, und schmelzt dieselben mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: man mengt eine gewogene Menge der fein gepulverten Schwefelverbindung mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung aus 1 Theil salpetersaurem Kali und 2 Theilen trocknem kohlensaurem Natron, welche beide Salze frei sein müssen von Schwefelsäure. Das Mengen der pulverisirten Verbindungen geschieht in dem Tiegel vermittelst eines Glasstabes. Das Schmelzen kann in einem Porcellantiegel über einer Lampe geschehen. Da derselbe aber durch die Einwirkung der Alkalien sehr angegriffen, und die schmelzende Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt wird, so ist es besser, das Schmelzen in einem Platintiegel vorzunehmen, doch ist es dann nöthig, dafür zu sorgen, dafs der Tiegel nicht stärker als bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt wird, was man durch Anwendung einer einfachen Spirituslampe bequem erreicht. Wird auch nur der Boden des Tiegels bis zum hellern Rothglühen erhitzt, so wird das Platin schon angegriffen. Die Oxydation der Schwefelverbindung geht beim Schmelzen um so ruhiger vor sich, je

Digitized by Google

gröfser die Menge des kohlensauren Alkalis gegen die des salpetersauren ist. Durch die Oxydation vermittelst des salpetersauren Alkalis ist aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch schwefelsaures, salpetrichtsaures, und auch wohl etwas unzersetztes salpetersaures, so wie kohlensaures Alkali aufgelöst werden, während die mit dem Schwefel verbunden gewesenen Metalle im oxydirten Zustande gewöhnlich ungelöst zurückbleiben. Häufig enthalten die Metalloxyde nach dem Auswaschen noch eine geringe Menge Schwefelsäure, dies ist weniger der Fall, wenn man die Oxyde, nachdem die ursprüngliche Lösung abfiltrirt ist, noch bevor man sie auf das Filtrum bringt, einige Zeit mit einer geringen Menge einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt. Die filtrirte Lösung der alkalischen Salze wird mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure in einer Porcellanschale eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen; der Rückstand darf beim Erwärmen mit einer neuen Menge Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nach Chlor riechen. Aus der verdünnten Lösung wird darauf durch Zusetzen von Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt (S. 456).

Auf diese Weise können jedoch nur die Schwefelmetalle behandelt werden, die nicht viel Schwefel enthalten; bei denen aber, die bei einem bedeutenden Gehalt von Schwefel einen Theil desselben schon durch blofses Erhitzen verlieren, ist die Einwirkung beim Schmelzen so stark, dafs dadurch ein Verlust an Schwefel entstehen kann. Es ist dies in einem höheren Grade noch der Fall, wenn man auf die beschriebene Weise einen Schwefel untersuchen will, der nur mit geringen Mengen von Metallen oder anderen Substanzen verbunden ist, oder wenn man ein Gemenge von Schwefel mit anderen leicht verbrennlichen Stoffen zu untersuchen hat.

In diesen Fällen bewirkt man die Oxydation des Schwefels durch salpetersaures Alkali in einem weiten Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase von ungefähr 40 bis 50 Centimeter Länge, das an dem einen Ende zugeschmolzen ist. Man bringt die Mengung der schwefelhaltigen Substanz mit dem salpetersauren und dem kohlensauren Alkali in diese Röhre, und legt vor die Mengung eine Schicht von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali. Man sorgt dafür, dafs das Gemenge nur sehr lose liegt, und ein nicht zu geringer Zwischenraum zwischen dem oberen Theil der Glasröhre und dem Gemenge vorhanden ist, da beim Schmelzen sich dasselbe aufbläht. Man erhitzt die vordere Mengung zuerst, entweder vermittelst eines Kohlenfeuers in einem Verbrennungsofen, oder durch eine Gaslampe, und erst wenn dieselbe bis zum Glühen gebracht ist, das Gemenge, welches die schwefelhaltige Substanz enthält. Nach dem Erkalten wird die geglühte

Digitized by Google

Salzmasse mit Wasser behandelt. Es ist gewöhnlich das Glas von der schmelzenden Masse etwas angegriffen worden; man filtrirt die Lösung und behandelt sie, wie oben angegeben ist. Durch das Eindampfen ist auch die aus dem Glase aufgenommene Kieselsäure unlöslich geworden und wird vor dem Fällen der schwefelsauren Baryterde abfiltrirt.

Zweckmäfsiger ist es, bei diesen Oxydationen des Schwefels statt des salpetersauren Alkalis das chlorsaure Kali anzuwenden. Man mengt die fein pulverisirte Schwefelverbindung mit einem Gemisch von 6 bis 8 Theilen kohlensaurem Natron und einem Theil chlorsauren Kali und verfährt dann übrigens grade so, wie bei Anwendung von salpetersaurem Kali. Das Glas wird hierbei auch angegriffen, aber weniger, als wenn salpetersaures Kali angewendet wird.

Die schwefelhaltige Substanz durch Glühen mit einer Mengung von salpetersaurer und von kohlensaurer Baryterde zu oxydiren, ist nicht zu empfehlen, weil man dann eine sehr unreine schwefelsaure Baryterde erhält.

Bunsen hat folgende Methode zur Oxydation des Schwefels in leicht verbrennlichen, flüchtigen oder solchen Substanzen, die durch Erhitzen einen Theil des Schwefels leicht verlieren, vorgeschlagen: Man bringt in eine Glasröhre von ungefähr 40 Centimeter Länge, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, sodann ein Gemenge von gleichen Gewichten trocknem kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd gemischt mit der schwefelhaltigen Substanz, und legt noch quecksilberoxydhaltiges kohlensaures Natron vor dieses Gemenge. Das offne Ende wird durch einen Kork mit einer Gasableitungsröhre verschlossen, welche unter Wasser taucht, von welchem die Quecksilberdämpfe verdichtet werden. Vor dem Beginne des Erhitzens mufs man einen Schirm vor der Stelle anbringen, wo die schwefelhaltige Substanz liegt, dann erhitzt man die Stelle des Glasrohrs ungefähr 5 bis 6 Centimeter vor dem Schirm sehr stark, und unterhält diese Hitze während der ganzen Dauer des Versuchs. Sodann wird der hinterste Theil des Glasrohrs erhitzt, aber nicht so stark, dafs nicht an einigen Stellen Quecksilberoxyd unzersetzt bleibt; darauf erhitzt man die ganze Glasröhre bis zum Rothglühen, nachdem man den Schirm entfernt hat; nach 10 bis 15 Minuten ist der Versuch beendet. Von Zeit zu Zeit prüft man das entweichende Gas, ob es noch überschüssigen Sauerstoff enthält. Nach beendeter Operation schüttet man den Inhalt der Glasröhre in ein Glas, löst ihn in Wasser auf, setzt einige Tropfen einer Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, und säuert endlich die Lösung mit etwas Chlorwasserstoffsäure an. Das etwa erzeugte Schwefelquecksilber wird vermittelst

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali oxydirt, und die sämmtliche in der Lösung enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde gefällt.

Sollen flüchtige schwefelhaltige Körper, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, auf diese Weise untersucht werden, so mufs man ein sehr langes Verbrennungsrohr anwenden. Die Substanz wird in ein zugeschmolzenes dünnes Glaskügelchen gebracht, welches vermittelst eines eingeführten Glasstabs zertrümmert wird, wenn ein Theil der Glasröhre in der Nähe des Schirms, und ein Theil in der Mitte sich im Rothglühen befinden. Den Glasstab zieht man dann aus der Glasröhre heraus, und verschliefst das Ende vermittelst des Korks mit der Gasableitungsröhre. Dann bedeckt man die Stelle, wo die zertrümmerte Glaskugel liegt, mit einem Schirm, damit die flüchtige Substanz möglichst langsam verdampft.

Der Schwefel in organischen Verbindungen wird nach den beschriebenen Methoden ebenfalls durch Oxydation in Schwefelsäure verwandelt, welche man als schwefelsaure Baryterde bestimmt. Es geschieht dies entweder auf nassem Wege, wie die Oxydation unorganischer Schwefelverbindungen, durch rauchende Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure. Die organische Substanz sucht man hierbei vollständig zu zerstören, den Kohlenstoff derselben in Kohlensäure und den Wasserstoff in Wasser zu verwandeln. Auch bei der Oxydation vermittelst des übermangansauren Kalis wird der Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt.

Nach Carius gelingt die Oxydation des Schwefels in organischen Substanzen sehr gut durch Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 in einem zugeschmolzenen Glasrohr. Dasselbe mufs dickwandig und aus schwer schmelzbarem Glase sein, weil leicht schmelzbare Glasröhren von der Säure stärker angegriffen werden und leichter platzen. Die Glasröhre wird am obern Ende zu einem dickwandigen Capillarrohr ausgezogen, um später die Gase allmälig entweichen lassen zu können, und dann zugeschmolzen. Ist die Substanz leicht flüchtig oder wird sie von der Salpetersäure heftig angegriffen, so wird sie in eine dünnwandige kleine Glaskugel mit etwa 1^{mm} weiten seitlich gekrümmten Hälsen eingeschmolzen in die Salpetersäure gebracht, und nach dem Zuschmelzen des Glasrohrs werden die Hälse der Kugel durch Schütteln abgebrochen. Die meisten Substanzen werden schon in einigen Stunden bei 150° vollständig oxydirt, einige erfordern jedoch ein längeres Erhitzen bis 180°. Man kann dann, um den Druck zu verringern, die Luft aus der Röhre vor dem Zuschmelzen durch Kochen der Salpetersäure vertreiben. Nach vollendeter Oxydation läfst man das Rohr erkalten, treibt durch gelindes Erwärmen die Flüssigkeit aus der Ca-

Digitized by Google

pillarröhre und erhitzt die äufserste Spitze zum Glühen; es entsteht dadurch eine feine Oeffnung, aus der die Gase ruhig entweichen. Man sprengt dann den Kopf des Rohres ab und bestimmt die Schwefelsäure nach Entfernung der Salpetersäure.

Man kann indessen in den meisten Fällen zur Oxydation der schwefelhaltigen organischen Verbindungen auch den trocknen Weg anwenden, man oxydirt dieselben in Glasröhren durch salpetersaures Alkali oder durch chlorsaures Kali auf die oben beschriebene Weise. Es wird auch bei diesen Oxydationen, wenn eine hinreichende Menge des oxydirenden Salzes vorhanden ist, der Kohlenstoff vollständig in Kohlensäure verwandelt, welche bei Anwendung von salpetersaurem Alkali zum Theil sich mit dem Alkali verbindet, zum Theil aber entweicht. Wenn zu wenig von dem salpetersauren oder dem chlorsauren Alkali angewendet worden ist, so wird das Salzgemenge schwarz durch sich ausscheidenden Kohlenstoff. Wenn indessen die organische Substanz mit der 20 bis 30fachen Menge einer Mischung von gleichen Theilen von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali gemengt worden ist, so geschieht die Oxydation vollständig.

Die Methode von Liebig, den Schwefelgehalt in den sogenannten Proteinkörpern quantitativ zu bestimmen, in welchen er einen höchst geringen Bestandtheil ausmacht, ist folgende. Man bringt nach dieser Methode Stücke von Kalihydrat in eine geräumige Silberschale, fügt $\frac{1}{8}$tel von salpetersaurem Kali hinzu, und schmelzt beides unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in zerkleinertem, wenn es sein kann in gepulvertem Zustande hinzu, schmelzt das Ganze, während man mit einem Silberspatel umrührt, so lange, bis die Masse weifs geworden und alle Kohle, die sich anfangs ausscheidet, vollständig oxydirt worden ist. Sollte dies nicht so bald geschehen, so fügt man noch etwas salpetersaures Kali in kleinen Mengen hinzu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt so, wie es S. 456 angegeben ist.

Rivot, Daguin und Beudant schlagen vor, den Schwefelgehalt in den organischen Verbindungen auf die Weise zu finden, dafs man dieselben mit einer Lösung von Kalihydrat oder Natronhydrat übergiefst, und darauf Chlorgas hindurchstreichen läfst.

Ein grofser Theil der organischen Substanzen wird dadurch leicht und schnell aufgelöst, besonders wenn das Ganze während des Hindurchleitens des Chlors erwärmt wird. Der Schwefel ist dann in der Lösung zu Schwefelsäure oxydirt worden.

Andere organische Stoffe werden indessen auf diese Weise nicht aufgelöst. Zu diesen gehört namentlich das Cautschuck, behandelt

Digitized by Google

man dasselbe aber in einem kleinen Kolben mit rauchender Salpetersäure zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei erhöhter (S. 457), so wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Nach dem Verdünnen filtrirt man einen flockigen gelblich weifsen Rückstand ab, und bestimmt in der Lösung, nach Entfernung der Salpetersäure durch Abdampfen, die Schwefelsäure und etwa vorhandene Metalloxyde. Der abfiltrirte Rückstand ist in Ammoniak löslich.

Die meisten schwefelhaltigen Substanzen bilden mit Cyankalium geschmolzen Rhodankalium nebst Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Giefst man die verdünnte Lösung einer solchen Schmelze unter Umrühren in eine grofse Menge starkes Chlorwasser, so wird aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt.

Trennung des Schwefels von Metallen im Allgemeinen und besonders vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden fein gepulvert alle auf die oben beschriebene Weise behandelt, doch müssen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, vorsichtig oxydirt werden, da durch Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas leicht ein Verlust an Schwefel entstehen kann.

Wenn man diese Schwefelverbindungen mit einer nicht concentrirten Salpetersäure, oder mit nicht zu starkem Königswasser zersetzt, so ist der Schwefel, der sich abscheidet, im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Man erhält den Schwefel selbst bei Anwendung von nicht zu concentrirten oxydirenden Säuren immer von gelber Farbe und möglichster Reinheit, wenn man die gepulverte Schwefelverbindung nur bei mäfsig erhöhter Temperatur digerirt, so dafs die Flüssigkeit niemals zum Kochen kommen kann und der Schwefel nicht zusammenschmilzt.

Wenn der Schwefel sich nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt hat, und wenn man das Gewicht desselben nach dem Trocknen (S. 453) bestimmt hat, so mufs man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen läfst, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen gewogenen Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht, wenn der Schwefel nicht von rein gelber Farbe war, gewöhnlich aus dem Oxyde des in der untersuchten Verbindung enthaltenen Metalls. War der Schwefel indessen von gelber Farbe, und ist der Rückstand weifs, so besteht

Digitized by Google

dieser, wenn man Schwefelverbindungen, die in der Natur vorkommen, untersucht hat, oft nur aus Quarz oder einer anderen Bergart. Das Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches, da die Quantität desselben gewöhnlich nur gering ist, bei einer sehr starken Hitze fast immer die Schwefelsäure ganz verliert. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die geringe Menge der Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und wägt. Kieselsäure ist gewöhnlich in den in der Natur vorkommenden und auch manchmal in den künstlichen Schwefelverbindungen enthalten. Man berechnet aus dem Gewichte des Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese mit der Menge der Bergart von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in dem Rückstand gefunden wird. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab. Indessen wird man in den geglühten Oxyden selten Schwefelsäure finden, wenn die Menge derselben sehr gering ist, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxyds gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem Centigramm, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs von sehr grauer Farbe.

Beim Fällen von schwefelsaurer Baryterde aus Auflösungen, welche Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd enthalten, kann es vorkommen, besonders wenn die Lösung sehr wenig Säure enthielt, dafs der Niederschlag etwas Metalloxyd enthält. In einem solchen Falle wäscht man den Niederschlag vollständig aus, übergiefst denselben, nachdem man unten den Trichter verschlossen hat, mit Schwefelammonium, läfst dieses nach längerer Zeit ablaufen, wäscht mit etwas Wasser aus, und zieht dann das gebildete Schwefelmetall mit Chlorwasserstoffsäure, wenn nöthig unter Zusatz von Chlorwasser, aus.

Man kann das Metalloxyd aus einer solchen schwefelsauren Baryterde auch meistens dadurch entfernen, dafs man sie nach dem Auswaschen bis zum dunkelsten Rothglühen erhitzt und dann in dem Tiegel mit starker Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Man verdünnt darauf mit Wasser, läfst absetzen, giefst die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas ab, und wäscht den Rückstand in dem Tiegel einige Male mit Wasser aus. Zu der erhaltenen Lösung setzt man etwas Chlor-

Digitized by Google

baryum, damit sicher keine Schwefelsäure gelöst bleibt, filtrirt nach einiger Zeit durch ein kleines Filter, wäscht aus und vereinigt diese schwefelsaure Baryterde mit der Hauptmenge im Tiegel.

Andere Schwefelmetalle erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Diese Trennung gelingt am besten auf die Weise, dafs man das fein gepulverte Schwefelblei in einem kleinen Kolben mit der etwa 30fachen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure kocht; nach Verlauf einiger Minuten ist die Zersetzung beendet, das entstandene Schwefelwasserstoffgas ist vollständig ausgetrieben, und das gebildete Chlorblei bleibt in der heifsen concentrirten Chlorwasserstoffsäure gelöst. Den Schwefel bestimmt man hierbei am besten maafsanalytisch durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in eine Jodlösung, wie dies weiter unten genauer angegeben ist. Dies Verfahren giebt aber nur dann ein genaues Resultat, wenn keine Substanzen vorhanden sind, welche Schwefelwasserstoff zersetzen, wie z. B. Eisenoxyd. Aus der Lösung des Chlorbleis entfernt man den gröfsten Theil der Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, wobei sich Chlorblei abscheidet, und trennt dann andere darin enthaltene Oxyde nach Methoden, die früher angegeben sind. Wenn das Schwefelblei nur geringe Mengen anderer Metalle enthielt, so kann man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Chlorbleis, ohne sie vorher mit Wasser zu vermischen, mit dem etwa 3fachen Volumen absoluten Alkohols versetzen, um das Chlorblei fast vollständig abzuscheiden. Die filtrirte Lösung hinterläfst dann beim Eindampfen einen Rückstand, der die andern Metalle, wie Kupfer, Antimon, auch geringe Mengen von Silber nebst wenig Blei enthält. — Enthielt das Schwefelblei Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich sind, z. B. Quarz, so kann man diese meistens durch Decantiren der heifsen chlorwasserstoffsauren Lösung und Abwaschen mit geringen Mengen von Chlorwasserstoffsäure rein erhalten.

Die Verbindung des Bleis mit Schwefel läfst sich im gepulverten Zustande durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln. Man spült die oxydirte Masse in eine Porcellanschale, dampft unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab, um die Salpetersäure zu entfernen, und zieht den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus. Die Lösung, welche etwas Blei enthält und, wenn das Schwefelblei nicht rein war, auch andere Körper enthalten kann, versetzt man mit Schwefelwasserstoff, und filtrirt den Niederschlag; den Rückstand spritzt man vom Filter, erwärmt ihn noch feucht mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron unter Zusatz von etwas Essigsäure, filtrirt einen

etwa unlöslichen Rückstand, vorhandene Gangart, durch dasselbe Filtrum ab, und fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei. Aus den beiden erhaltenen Lösungen kann die Schwefelsäure, ohne dafs vorher der Schwefelwasserstoff verjagt wird, vermittelst Chlorbaryum abgeschieden werden. Man mufs aber die schwefelwasserstoffhaltige Lösung nicht zu lange stehen lassen, weil sich allmälig durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs eine geringe Menge Schwefelsäure bildet. — Wird die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum aus einer Lösung gefällt, welche noch Bleioxyd enthält, so enthält der Niederschlag Blei. Durch Digeriren mit Schwefelammonium wird derselbe schwarz, und das Schwefelblei kann, nachdem das Schwefelammonium entfernt ist, durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und durch heifses Wasser ausgewaschen werden. — Hat man den Schwefel in der Schwefelverbindung nicht vollständig oxydirt, was der Fall ist, wenn statt rauchender Salpetersäure verdünnte Salpetersäure, Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali angewendet wird, so erhält man den unoxydirten Schwefel mit der Gangart zusammen. Man mufs dann ein vorher getrocknetes und gewogenes Filtrum anwenden, und den Schwefel aus dem Gewichtsverluste bestimmen, den der Rückstand beim Glühen erleidet. Man kann auch das Schwefelblei mit Chlorgas auf die Weise behandeln, wie es in diesem Abschnitte weiter unten angegeben werden wird. Besonders ist es gut, diese Methode anzuwenden, wenn das Schwefelblei mit Schwefelarsenik und mit Schwefelantimon verbunden ist; denn in diesem Falle wird oft die Analyse, wenn sie auf gewöhnliche Weise angestellt wird, etwas schwierig.

Man kann auch in den meisten Fällen die Analyse dieser Schwefelverbindungen auf die Weise ausführen, dafs man sie mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali auf die S. 460 angeführte Art behandelt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs beim Behandeln der Schmelze mit Wasser sich etwas Bleioxyd auflöst, weshalb man vor dem Filtriren durch die Flüssigkeit einige Zeit Kohlensäure leitet, nach längerem Stehen ist dann in der Lösung nur noch eine Spur Bleioxyd enthalten. Diese kann nach dem Zerstören der Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und vor dem Fällen der schwefelsauren Baryterde durch etwas Schwefelwasserstoffwasser abgeschieden werden.

Trennung des Schwefels vom Wismuth. — Das Schwefelwismuth läfst sich, wie das Schwefelblei, durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Aus der chlorwasserstoffsauren Lösung fällt man durch Verdünnen mit einer grofsen Menge Wasser basisches Chlorwismuth. — Auch durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure kann die Trennung ausgeführt werden. Die Verbin-

Digitized by Google

dung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt, weil die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure die quantitative Bestimmung des Wismuthoxyds erschwert (S. 162). Der etwa abgeschiedene Schwefel mufs zuerst mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist und darauf mit reinem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. Aus der abfiltrirten Auflösung wird zuerst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit dampft man mit Chlorwasserstoffsäure ein, und fällt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure. Es geht nicht an, in diesem Falle das aufgelöste Wismuthoxyd als basisches Chlorwismuth abzuscheiden, weil dasselbe immer eine kleine Menge von Schwefelsäure enthält, wenn es aus einer schwefelsäurehaltigen Lösung gefällt wird (S. 161).

Trennung des Schwefels vom Silber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom etwa ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es ist hierbei zu bemerken, dafs der abgeschiedene Schwefel sehr gut mit heifsem Wasser ausgewaschen werden mufs, weil das entstandene schwefelsaure Silberoxyd in Wasser schwerlöslich ist.

Während dieser Untersuchung ist es nothwendig, mit Sorgsamkeit zu verhüten, dafs in die salpetersaure Auflösung des Schwefelsilbers, oder der Substanz, die dasselbe enthält, etwa eine geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure komme, weil dann der ausgeschiedene Schwefel Chlorsilber enthalten würde.

Mann kann die Menge des Schwefels in seiner Verbindung mit Silber auch durch den Verlust finden, wenn man eine genau gewogene Menge der Verbindung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, wobei metallisches Silber zurückbleibt (S. 196). Ist Schwefelsilber mit Schwefelantimon verbunden (das in der Natur vorkommende dunkle Rothgültigerz ist eine solche Verbindung), so bleibt bei der Behandlung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas eine Legirung von Silber und Antimon zurück. Enthält das Schwefelsilber Schwefelarsenik (lichtes Rothgültigerz), so bleibt bei der Behandlung mit Wasserstoffgas Silber zurück, welches noch etwas Arsenik enthält.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, da blofse Salpetersäure sie nicht angreift. Wählt man zur Oxydation Königswasser, so darf man die Lösung nicht eindampfen,

Digitized by Google

um die Salpetersäure zu verjagen, weil sich dabei etwas Quecksilberchlorid verflüchtigen würde. Bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure hat man eine Verflüchtigung von Quecksilberchlorid nicht zu befürchten, weil dasselbe mit Chlorkalium eine beim Eindampfen nicht flüchtige Verbindung bildet. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann die Menge des Quecksilbers, was vermittelst Schwefelwasserstoff oder phosphorichter Säure bewerkstelligt werden kann. Die Zersetzung des Schwefelquecksilbers kann sehr zweckmäfsig durch Chlorgas bewirkt werden (S. 479).

Trennung des Schwefels vom Golde. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold wird durch Glühen der Schwefel mit Leichtigkeit verjagt; es bleibt dann das Gold rein zurück. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust. Will man die Menge des Schwefels unmittelbar bestimmen, so mufs die Verbindung mit Königswasser wie das Schwefelquecksilber behandelt werden; aus den Auflösungen wird zuerst das aufgelöste Gold durch Oxalsäure oder durch Eisenchlorür gefällt, und darauf die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; indessen ist es gewöhnlich vorzuziehen, dieselben im trocknen Zustande durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so dafs aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und übersättigt durch Ammoniak, wodurch die Titansäure vollkommen abgeschieden wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer, vertreibt die Salpetersäure und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Besser ist es aber, die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten gezeigt werden wird. Man hat dabei den grofsen Vortheil, sehen zu können, ob die Verbindung rein gewesen ist, oder Titansäure enthalten hat. Diese bleibt, wenn man trocknes sauerstofffreies Chlorgas angewendet, zurück, während Chlorschwefel und Titanchlorid verflüchtigt werden.

Trennung des Schwefels vom Tantal und vom Niob. — Da die Säuren des Tantals und des Niobs mit der Schwefelsäure

Digitized by Google

unlösliche Verbindungen bilden, so mufs nach der vollständigen Oxydation der Verbindung durch rauchende Salpetersäure die oxydirte Masse mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt werden. Es wird dadurch die Tantalsäure vollkommen ausgeschieden, während die ganze Menge der entstandenen Schwefelsäure an Ammoniak gebunden in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist. Da die Niobsäure nicht so vollkommen unlöslich in Ammoniak wie die Tantalsäure ist, so ist es vorzuziehen, die Schwefelsäure aus dem durch concentrirte Salpetersäure oxydirten Schwefelniob durch eine etwas concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron auszuziehen. Man wäscht damit die Niobsäure so lange aus, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum keine Schwefelsäure mehr zu finden ist.

Zweckmäfsiger indessen ist es, die Verbindungen des Schwefels mit dem Tantal und dem Niob durch trocknes Chlorgas zu zersetzen auf eine Weise, die weiter unten ausführlicher erörtert werden wird. Es werden bei dieser Behandlung die Chloride der Metalle nebst Chlorschwefel abdestillirt, und es bleibt bei Anwendung von reinem trocknen Chlorgas nichts zurück, oder nur die Verunreinigungen der Schwefelmetalle, von deren Anwesenheit man sich alsdann überzeugen kann.

Wenn man diese Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft glüht, so verwandeln sie sich in die entsprechenden Säuren. Die gänzliche Verflüchtigung der entstandenen Schwefelsäure von den metallischen Säuren befördert man durch ein sehr kleines Stückchen von kohlensaurem Ammoniak.

Trennung des Schwefels vom Antimon. — Das dreifach Schwefelantimon läfst sich durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wie das Schwefelblei. Wie man auf andere Weise die Menge des Schwefels im Schwefelantimon bestimmt, ist schon oben S. 295 erörtert worden. Es ist ferner S. 293 gezeigt worden, dafs man die Menge des Antimons in demselben durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhalten kann.

Trennung des Schwefels vom Arsenik. — Wenn man die Verbindung des Schwefels mit dem Arsenik oxydirt, und darauf die entstandene Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt hat, so kann die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt und darauf die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden. Um das Schwefelarsenik zu oxydiren, kann man es in wenig Kalihydrat auflösen und die Lösung in viel Chlorwasser giefsen.

Trennung des Schwefels vom Tellur. — Die Bestimmung des Tellurs in diesen Verbindungen geschieht auf die Weise, dafs man

Digitized by Google

sie mit Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt (S. 431).

Auf dieselbe Weise wird in oxydirten Verbindungen das Tellur abgeschieden und vom Schwefel getrennt.

Es kann dann die Bestimmung des Schwefels, nachdem das Tellur durch Filtration abgeschieden worden ist, auch auf die Weise ausgeführt werden, dafs man die Lösung, welche neben Cyankalium Rhodankalium enthält, in eine grofse Menge starkes Chlorwasser giefst. Es oxydirt sich dadurch, wie dies schon S. 460 erwähnt worden ist, aller Schwefel zu Schwefelsäure, welche als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Diese Methode giebt, mit Sorgsamkeit ausgeführt, genaue Resultate. Eine andere Methode der Trennung des Tellurs vom Schwefel ist die, dafs man das Gemenge beider mit der fünf- bis sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, und aus der Lösung der geschmolzenen Masse das Tellur durch atmosphärische Luft abscheidet (S. 433). Die Trennung ist jedoch nicht ganz vollständig.

In der filtrirten Lösung kann auf die eben erwähnte Weise der Schwefel durch Chlorwasser oxydirt werden.

Man kann auch die Verbindung des Tellurs mit Schwefel durch rauchende Salpetersäure oxydiren, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure eindampfen zur Entfernung der Salpetersäure, sodann aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen, aus der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure entfernen, und dann durch schweflichte Säure das aufgelöste Tellur fällen. Die schwefelsaure Baryterde kann leicht tellurichtsaure Baryterde enthalten.

T r e n n u n g d e s S c h w e f e l s v o m S e l e n. — Diese Trennung geschieht am besten vermittelst Cyankalium. Hat man ein Gemenge oder eine Verbindung von Schwefel und Selen zu untersuchen, so kann man so verfahren, dafs man die Substanz so fein wie möglich gepulvert mit einem grofsen Ueberschufs einer Lösung von Cyankalium längere Zeit nur so stark erhitzt, dafs der Schwefel sich nicht zusammenballen kann, und darauf damit kocht. Das Selen löst sich in gepulvertem Zustande leicht durch Erhitzen in der Lösung von Cyankalium auf; der Schwefel hingegen sehr langsam, und es ist nicht gut möglich so lange mit dem Erhitzen fortzufahren, bis er sich völlig gelöst hat. Wenn daher der Schwefel von ganz gelber Farbe sich abgeschieden hat, wird er abgewaschen und seinem Gewichte nach bestimmt. Die Flüssigkeit enthält Selencyankalium und Rhodankalium. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt dadurch alles Selen. Dasselbe fällt oft, namentlich aus verdünnten Lösungen, sehr

Digitized by Google

langsam, und bisweilen erst vollständig nach mehreren (sicher nach acht) Tagen. Wenn dasselbe durch langes Stehen sich vollständig abgeschieden hat, wird es auf einem gewogenen Filtrum nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und gewogen. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Uebersättigung derselben mit Kalihydrat Chlorgas geleitet, während sie erwärmt wird, um die Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure zu oxydiren.

In weit mehr Fällen anwendbar, z. B. auch bei oxydirten Verbindungen, ist aber das Verfahren, die zu untersuchende Verbindung mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben in einem Strome von Wasserstoffgas zu schmelzen, wie es S. 442 beschrieben ist. Nach dem Erkalten löst man die geschmolzene Masse in wenig Wasser auf, erhitzt einige Zeit zum Kochen, um etwa vorhandenes Selenkalium in Selencyankalium überzuführen, filtrirt, wenn nöthig, und übersättigt die Lösung nach dem vollständigen Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure. Man läfst das Ganze mehrere (acht) Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Selen sich vollständig abgeschieden hat, filtrirt dasselbe, und kann dann die abfiltrirte Flüssigkeit in einen Ueberschufs von starkem Chlorwasser giefsen, um das Rhodan zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Da die Abscheidung des Selens aus der Lösung des Selencyankaliums durch Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine etwas lange Zeit erfordert, so kann man dieselbe aufserordentlich durch Erhitzen der Lösung beschleunigen. Dies darf indessen, wenn der Schwefel ebenfalls bestimmt werden soll, nicht in offnen Gefäfsen geschehen, da dann etwas von der in der Lösung enthaltenen Rhodanwasserstoffsäure entweicht. Man kocht daher die Flüssigkeit in einem Kolben, welchen man mit einer Vorlage, die eine ganz verdünnte Lösung von Kalihydrat enthält, in Verbindung bringt, bis die Cyanwasserstoffsäure verjagt ist.

Man kann auf eine ähnliche Weise wie das Tellur, auch das Selen vom Schwefel durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas trennen. Man verfährt dabei ganz so, wie kurz vorher S. 444 ausführlich erörtert worden ist. Die geschmolzene Masse von röthlich brauner Farbe wird mit Wasser behandelt. Sie löst sich in demselben zu einer hellrothbraunen Flüssigkeit auf, welche durch Durchleiten von atmosphärischer Luft immer dunkler wird, indem sich mehrfach Selenkalium bildet, und endlich das Selen fallen läfst.

Wenn man mehrere Stunden atmosphärische Luft hindurchgeleitet hat, ist alles Selen gefällt. Es setzt sich gut ab, und läfst sich gut filtriren. Es ist anzurathen, nicht früher als 12 bis 18 Stunden nach Auflösung der geschmolzenen Masse das Filtriren anzufangen.

Digitized by Google

Man erhält auf diese Weise fast die ganze Menge des Selens, welche in der Verbindung enthalten war, Spuren davon bleiben aber in der Lösung.

Durch die abfiltrirte Lösung leitet man Chlorgas, während man sie erwärmt, der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt und als schwefelsaure Baryterde bestimmt. Diese enthält aber etwas selensaure Baryterde, da das Selen nicht ganz vollständig reducirt worden war.

Die frühere Trennung des Schwefels vom Selen war die, dafs man die Verbindung in Königswasser auflöste, oder damit so lange behandelte, bis der zurückbleibende Schwefel von rein gelber Farbe war. Man fällte darauf die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und nach Abscheidung der überschüssigen Baryterde wurde die selenichte Säure durch schweflichte Säure zu Selen reducirt.

Es ist schwer, nach dieser Methode die schwefelsaure Baryterde frei von jeder Einmengung von selenichtsaurer Baryterde zu erhalten.

Man schmelzte auch sonst die Verbindungen von Schwefel und Selen mit einer Mengung von salpetersaurem und von kohlensaurem Alkali. Man erhielt dadurch schwefelsaures und selensaures Alkali. Die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure geschah nach Methoden, welche weiter unten werden erörtert werden.

Trennung des Schwefels vom Tellur und Selen. — Die beste Methode der Trennung ist unstreitig folgende: Man schmelzt die Verbindung mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse im Wasserstoffstrome. Aus der Lösung der geschmolzenen Masse wird das Tellur durch atmosphärische Luft abgeschieden (S. 432). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird nach dem Kochen durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure das Selen gefällt (S. 443), und darauf durch Eingiefsen in vieles, starkes Chlorwasser der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt.

Trennung des Schwefels von mehreren Metallen, besonders von denen der Alkalien und Erden (und Analyse der löslichen Schwefelsalze). — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden entwickeln bei Behandlung mit Säuren sofort Schwefelwasserstoffgas. Die Oxydation derselben geschieht am besten auf die Weise, dafs man ihre Lösung in starkes Chlorwasser giefst (S. 460), oder sie in einem Gläschen abwägt, und dieses in eine grofse etwas rauchende Salpetersäure enthaltende Flasche fallen läfst, die darauf schnell mit einem passenden Glasstöpsel verschlossen wird. (S. 458.)

Statt diese Verbindungen direct zu oxydiren, kann man sie auch in Wasser auflösen, salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs hinzufügen und darauf sehr verdünnte Salpetersäure, so dafs die Lösung

Digitized by Google

etwas sauer wird. Der Niederschlag besteht nur aus Schwefelsilber, wenn die Schwefelverbindung dem bei der Zersetzung entstehenden Oxyde analog zusammengesetzt ist, also wenn sie einfach Schwefelkalium, Schwefelnatrium u. s. w. ist, enthält sie aber mehr Schwefel, so ist das Schwefelsilber mit Schwefel gemengt. Im ersten Falle kann man das Schwefelsilber durch Glühen an der Luft und in Wasserstoffgas in metallisches Silber überführen und aus dem Gewichte desselben das des Schwefels berechnen. Im zweiten Fall mufs man den Niederschlag noch feucht vom Filtrum in eine Porcellanschale bringen, das Filtrum abspritzen, die Masse nach Zusatz von Salpetersäure eindampfen und den fast trocknen Rückstand mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydiren. Sollte an dem Filtrum etwas haften bleiben, so kann man dasselbe für sich allein mit rauchender Salpetersäure behandeln. Nachdem die Salpetersäure durch Abdampfen entfernt ist, übergiefst man den Rückstand mit kochendem Wasser, worin er sich vollständig löst, falls aller Schwefel oxydirt war, fällt das gelöste Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure und bestimmt in der filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 456). Das erhaltene Chlorsilber ist äquivalent dem in der Substanz an Schwefel gebundenen Metall. In der vom Schwefelsilber abfiltrirten Lösung sind die Bestandtheile der Substanz mit Ausnahme des Schwefels enthalten, und können nach der Fällung des überschüssig angewandten Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt werden. — Die Analyse dieser Schwefelverbindungen, wie überhaupt aller, die bei Behandlung mit Säuren leicht vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden, läfst sich auch auf die Weise ausführen, dafs man den durch eine Säure aus der Verbindung entwickelten Schwefelwasserstoff, wie auch den etwa hierbei ausgeschiedenen Schwefel bestimmt.

Man bringt die Substanz zu dem Ende in einen Kolben, auf den ein doppelt durchbohrter Pfropfen eingepafst wird; durch die eine Oeffnung geht ein langer Trichter, der am untern Ende etwas ausgezogen und wie ein kleiner Haken aufwärts gebogen ist, bis auf den Boden des Kolbens, durch die andere Oeffnung schiebt man ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr und verbindet dieses mit einer Vorlage, wie sie weiter unten bei der Zersetzung der Schwefelverbindungen vermittelst Chlorgas abgebildet ist. In die Vorlage bringt man die zur Absorption des Schwefelwasserstoffs bestimmte Metallsalzlösung, am besten eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in verdünntem Ammoniak, und zwar nur so viel von der Lösung, als eben nothwendig ist, damit das aus dem Kolben entwickelte Gas an zwei Stellen der Vorlage durch die Flüssigkeit blasenweise hindurchgeht und nicht blofs über dieselbe hinstreicht. Oben in den Trichter pafst man einen

Digitized by Google

kleinen am untern Ende mit einem kurzen Cautschukschlauch überzogenen Glasstab luftdicht ein.

Schliefsen alle Verbindungen dicht, so giefst man durch den Trichter ausgekochtes Wasser in den Kolben, um die Substanz aufzulösen oder vollständig zu benetzen, verschliefst aber den Trichter, ehe das Wasser ganz abgelaufen ist. Nun füllt man den Trichter mit verdünnter Schwefelsäure und läfst diese, indem man den Stöpsel im Trichter etwas lüftet, so langsam zufliefsen, dafs das Gas nur blasenweise durch die Vorlage geht. Liegt ein Grund vor, keine Schwefelsäure anzuwenden, so kann man auch Chlorwasserstoffsäure wählen, man mufs dann aber später das Schwefelsilber filtriren, ohne dafs man die Lösung vorher sauer macht, weil das Schwefelsilber sonst Chlorsilber enthalten kann. Wenn die zur Zersetzung der Substanz hinreichende Menge Säure eingeflossen ist, verschliefst man den Trichter, wartet, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und fängt dann an, den auf einem Drathnetz stehenden Kolben allmälig zu erhitzen, so dafs das Gas nur blasenweise durch die Vorlage geht; zuletzt läfst man die Lösung etwa 10 Minuten lang ordentlich kochen, wodurch alles Schwefelwasserstoffgas in die Vorlage übergeführt wird. Man kann auch zuletzt etwas kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak durch den Trichter einfliefsen lassen, die Lösung mufs aber sauer bleiben, es wird dann durch die entweichende Kohlensäure das Schwefelwasserstoffgas in die Vorlage getrieben. — Soll die Lösung in dem Kolben weiter untersucht werden, so kann man statt einer rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre von gewöhnlicher Weite ein dünnwandiges, innen etwa 10^{mm} weites, unten abgeschrägtes, und nicht ganz rechtwinkelig, sondern etwas stumpfwinkelig gebogenes Glasrohr in den Propfen des Kolbens einpassen. Es fliefst dann das beim Kochen in diesem Rohr condensirte Wasser wie auch etwa hineingeschleuderte Lösung in den Kolben zurück.

Entwickelt eine Substanz viel Schwefelwasserstoff, so mufs man hinter der ersten Vorlage noch eine zweite anbringen, welche man mit einer ganz verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak füllt. Versäumt man dieses, so kann, besonders wenn man mit dem Zufliefsenlassen der Säure und mit dem nachherigen Erhitzen nicht vorsichtig ist, etwas Schwefelwasserstoffgas entweichen. Die Menge des salpetersauren Silberoxyds in der ersten Vorlage kann man nach der Menge des entweichenden Schwefelwasserstoffs bemessen, sie braucht nur um etwas gröfser zu sein, als die äquivalente Menge, ein grofser Ueberschufs ist übrigens von keinem Nachtheil.

Wird die zu untersuchende Substanz von verdünnten Säuren nicht augenblicklich zersetzt, wie z. B. gepulvertes Schwefeleisen, so wählt man einen kleinen Kolben und läfst zu Anfang nur wenig Wasser

Digitized by Google

einfliefsen; wird dagegen die Substanz, wie z. B. Schwefelkalium, durch verdünnte Säuren augenblicklich zersetzt, so nimmt man einen gröfsern Kolben und läfst zu Anfang mehr Wasser einfliefsen.

Den Inhalt der Vorlagen spült man in ein Becherglas, macht die Flüssigkeit, falls man nicht Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung der Substanz angewendet hat, durch Zusatz von Salpetersäure schwach sauer, filtrirt das Schwefelsilber, wäscht es aus und führt es durch Glühen an der Luft und darauf in Wasserstoffgas in metallisches Silber über, welches gewogen wird. Man mufs das Schwefelsilber nicht gar zu lange mit der Lösung zusammen stehen lassen, weil es, wenn auch sehr langsam, unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt zu werden scheint. Hat sich an den Wänden der Vorlage etwas Schwefelsilber festgesetzt, so löst man dieses, nachdem alles salpetersaure Silberoxyd vollständig durch Ausspülen entfernt ist, in etwas erwärmter Salpetersäure, fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas und vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmenge des Schwefelsilbers, aber erst nachdem dieses vollständig ausgewaschen ist. — Man kann auch das Schwefelsilber, statt es in metallisches Silber überzuführen, vermittelst rauchender Salpetersäure vollständig oxydiren und die gebildete Schwefelsäure, nach der Entfernung des Silbers und der Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, als schwefelsaure Baryterde abscheiden. Dies Verfahren ist umständlicher, es mufs aber dann angewendet werden, wenn man nicht sicher ist, dafs die zu untersuchende Substanz durch Säuren aufser Schwefelwasserstoffgas nicht auch ein anderes Gas entwickelt, welches in der Silberlösung einen Niederschlag hervorbringt. Statt der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Lösung von Kupferchlorid in Ammoniak anzuwenden, ist nicht rathsam, weil Schwefelkupfer bei Gegenwart von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt wird, und eine saure Lösung anzuwenden, ist schon defshalb nicht zweckmäfsig, weil Schwefelwasserstoffgas von sauren Lösungen eines Metalloxyds weit langsamer absorbirt wird als von alkalischen.

Auf die angegebene Weise erhält man nur den als Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefel. Enthalten die Schwefelverbindungen mehr Schwefel, so scheidet sich derselbe in dem Kolben aus, und kann nach der Beendigung des Versuchs auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt und bestimmt werden (S. 453). In der schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Lösung können dann die Oxyde auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Wenn die zu untersuchende Schwefelverbindung sich schwierig wägen läfst, so wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch

Digitized by Google

das Verhältnifs des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man die Zusammensetzung.

Auf diese Weise wird in den alkalischen Schwefelmetallen und in denen der alkalischen Erden die Menge des Schwefels sehr genau bestimmt, auch wenn sie mit Sulphiden zu Schwefelsalzen verbunden sind. Sind dieselben mit Arseniksulphid, Antimonsulphid oder mit Zinnsulphid vereinigt, so wird in diesen Schwefelsalzen in dem Kolben nur das alkalische Schwefelmetall zersetzt, die Sulphide scheiden sich durch die verdünnte Säure vollkommen aus und können ihrer Menge nach mit grofser Genauigkeit bestimmt werden, wenn man sie auf einem gewogenen Filtrum sammelt, und sie bei 100° trocknet. Die Chlorwasserstoffsäure im Kolben mufs dann aber möglichst verdünnt sein, so dafs sie selbst nicht das ausgeschiedene Antimonsulphid angreifen kann.

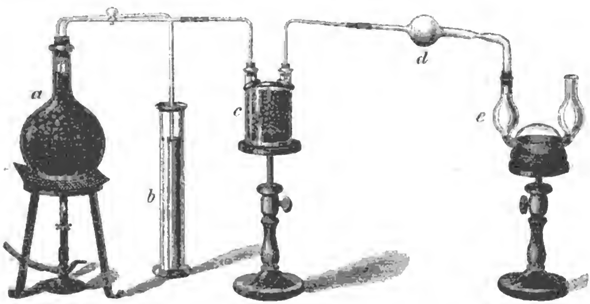
In diesen Schwefelsalzen, wie in alkalischen Schwefelverbindungen, kann die Menge des alkalischen Metalls sehr gut und mit grofser Genauigkeit dadurch bestimmt werden, dafs man sie mit der fünffachen Menge von Chlorammonium mengt, und das Gemenge in einem Porcellantiegel bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums erhitzt. Gewöhnlich schon nach einmaliger Behandlung mit Chlorammonium bleibt reines alkalisches Chlormetall zurück.

Der aus Schwefelmetallen durch Erwärmen mit Säuren entbundene Schwefelwasserstoff läfst sich sehr gut auf maafsanalytischem Wege bestimmen. Man entwickelt ihn nach der Methode von Bunsen auf ähnliche Weise wie das Chlor aus Superoxyden, und leitet ihn in eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt an freiem Jod bekannt ist. Die Menge der Jodlösung mufs mehr als hinreichend sein, um allen Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Wendet man als Vorlage eine so grofse Retorte an, dafs man die nöthige Menge Jodlösung, wenn sie $\frac{1}{10}$ normal ist, noch mit der 10fachen Menge (luftfreiem) Wasser verdünnen kann, so ballt sich der ausgeschiedene Schwefel nicht zusammen. Wenn aller Schwefelwasserstoff durch Kochen aus dem Kölbchen übergetrieben und dieses aus der Retorte herausgezogen ist, mufs man durch Schütteln allen Schwefelwasserstoff absorbirt werden lassen und dann die noch vorhandene Menge freien Jods bestimmen. Dies kann sehr gut durch eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron geschehen, wenn man festgestellt hat, wie viel dieser Lösung verbraucht wird, um ein bestimmtes Volumen der Jodlösung, das kurz vorher mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt und stark verdünnt ist, bei Gegenwart von frischem Stärkekleister zu entfärben. Auf diese Weise läfst sich der Schwefel nicht nur in manchen einfachen Schwefelmetallen, wie im Schwefelblei, Schwefelwismuth,

Digitized by Google

Schwefelantimon, sondern auch in mehreren zusammengesetzten, wie im Bournonit, und manchen Antimonfahlerzen, bestimmen.

Trennung des Schwefels von mehreren anderen Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen vermittelst Chlorgas. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Apparate, wie er beistehend abgebildet ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben.



Der Kolben *a* ist mit haselnufsgrofsen Stücken von Braunstein vollständig gefüllt und mit roher Salzsäure zur Hälfte. Durch die obere Schicht Braunstein, welche man nach dem Eingiefsen der Salzsäure mit wenig Wasser etwas abspült, wird das bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Chlorgas von fast allem Chlorwasserstoffgase gereinigt. Ist der in der einen Gasleitungsröhre befindliche Hahn geschlossen, so tritt das Chlorgas unten in den Cylinder *b*, welcher mit roher, etwas verdünnter Natronlauge gefüllt ist, und wird von dieser vollständig absorbirt. In der kleinen Wulfschen Flasche *c*, zum Trocknen des Chlors bestimmt, befinden sich kleine mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke und unten eine Schicht concentrirter Schwefelsäure, um den Gang des Gases beurtheilen zu können. Die Glasröhre mit der Kugel *d*, aus nicht gar zu leicht schmelzbarem Glase geblasen, wird nicht horizontal, sondern ein wenig geneigt gestellt, wefshalb auch die Biegung in derselben etwas stumpfwinkelig ist, damit specifisch schwerere Dämpfe nicht einem langsamen Chlorstrome entgegen in den vordern Theil der Röhre fliefsen. Dieser vordere Theil ist zweckmäfsig enge, aber noch so weit, dafs man ein langes, enges, dünnwandiges Glasröhrchen, welches mit der zur Unter-

Digitized by Google

suchung bestimmten Substanz gefüllt gewogen ist, bis in die Kugel führen kann, um so die Substanz hineinzubringen; die Menge derselben ist gleich der Gewichtsabnahme des Röhrchens. Der hintere Theil der Glasröhre mufs weit sein, besonders wenn die Substanz viel Antimon enthält; er ist an der einen Stelle etwas ausgezogen, um das spätere Abschmelzen zu erleichtern, und durch einen kurzen übergeschobenen Schlauch eingepafst in die Vorlage *e*. Dieselbe enthält Wasser, oder, wenn Antimon in der Substanz vorhanden ist, stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure und etwas schwefelsäurefreie Weinsteinsäure, und zwar nur so viel Flüssigkeit, als eben nothwendig ist, damit Gas, welches die Vorlage passirt, an beiden verengten Stellen durch die Flüssigkeit geht und nicht blofs über dieselbe hinstreicht. Wenn diese verengten Stellen möglichst kurz sind, so reicht dann ein sehr geringer Druck hin, Gas durch die Vorlage zu treiben. Zweckmäfsig verbindet man diese Vorlage noch mit einer zweiten ganz gleichen, um sicher zu verhindern, dafs noch merkliche Mengen flüchtiger Chlorverbindungen in dem entweichenden überschüssigen Chlorgase enthalten sind. Dasselbe leitet man in einen Abzug, aus dem Fenster, oder auch in eine dritte gleiche Vorlage, welche man mit roher, etwas verdünnter Natronlauge so weit füllt, wie oben angegeben ist.

Die Glasröhren werden mit den einzelnen Theilen des Apparats vermittelst guter Korke verbunden, nicht vermittelst vulkanisirter Kautschuckpfropfen, weil diese durch Chlorgas angegriffen werden unter Bildung von Chlorschwefel, und aus demselben Grunde werden die Glasröhren in den sie mit einander verbindenden Schläuchen dicht an einander geschoben.

Statt der angegebenen Vorrichtung zum Trocknen des Chlors kann man auch anwenden eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure und eine darauf folgende Röhre, gefüllt mit entwässertem Chlorcalcium oder mit Bimsteinstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Ferner geht es an, den Hahn zugleich mit der zweiten in den Cylinder mit Natronlauge führenden Gasleitungsröhre fortfallen zu lassen, man verliert dadurch aber den Vortheil, den Chlorstrom durch den Apparat ganz nach Belieben sofort ändern zu können.

Wenn die Substanz in die Kugel *d* gefüllt und der ganze Apparat zusammengestellt ist, schliefst man den Hahn und erwärmt den Kolben ganz gelinde; die Entwickelung von Chlorgas beginnt fast sofort, und sobald in kurz hinter einander folgenden Blasen Gas durch die Natronlauge geht, zieht man die Flamme unter dem Kolben fort, der Chlorstrom bleibt dann längere Zeit constant, ohne dafs man weiter zu erwärmen braucht. Die in der Natronlauge aufsteigenden Blasen werden bald fast vollständig absorbirt, man öffnet dann den

Digitized by Google

Hahn so weit, dafs ein langsamer Gasstrom in die Wulfsche Flasche tritt; nach einiger Zeit gelangt dann Chlorgas in die Kugel *d*. Wird nun die Substanz von dem Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung zersetzt, wie z. B. Schwefelantimon, so sorgt man durch weiteres Zudrehen des Hahns dafür, dafs die eintretende Erhitzung der Substanz nicht so weit steigt, dafs Chlorschwefel abdestillirt und in die Vorlage geführt wird. Gelangt nämlich schon jetzt Chlorschwefel in die noch nicht mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit, so zersetzt er sich unter Abscheidung von Schwefel, welcher später durch Chlor nicht so leicht oxydirt wird. Ist aber die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt, so wird Chlorschwefel, wenn er nur allmälig mit Chlorgas hineingelangt, zersetzt, ohne dafs sich Schwefel abscheidet; aber auch dann mufs man sich hüten, dafs dickere Tropfen Chlorschwefel in die Flüssigkeit fallen, diese würden untersinken und dann langsam unter Abscheidung von klebrigem Schwefel zersetzt werden. Wenn durch das Chlorgas keine Erwärmung mehr bewirkt wird oder überhaupt nicht bewirkt wurde, so läfst man den Chlorstrom etwas schneller gehen und fängt dann an, die Kugel gelinde zu erwärmen, allmälig steigert man die Temperatur, aber ohne die Kugel bis zum Glühen zu erhitzen.

Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme eines Brenners die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel allmälig in kleinen Portionen möglichst in die Vorlage, indem man aber dafür sorgt, dafs besonders die verengte Stelle der Röhre nicht verstopft wird. Beim Drehen, Neigen und gelindem Schütteln der Vorlage werden sie durch das Wasser zersetzt und aufgelöst. Wenn sich keine flüchtigen Chlorverbindungen von der Glaskugel *d* aus mehr bilden, und die Glasröhre wenigstens bis zur verengten Stelle frei von denselben ist, ist die Operation beendet; man hört alsdann mit dem Erhitzen der Kugel auf, und schliefst, während dieselbe noch etwas warm ist, den Hahn. Nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit in den Vorlagen etwas zurückgestiegen, man schmelzt dann die Glasröhre an der verengten Stelle zu und zieht gleichzeitig die beiden Stücke auseinander, oder sprengt die Röhre an derselben Stelle durch, und verschliefst das hintere Ende sofort mit einem passenden kleinen Kork. Mit Hülfe einer durch ein Löthrohr mit weiter Oeffnung angefachten Flamme eines Bunsenschen Brenners gelingt das Zuschmelzen leicht. Durch Neigen und gelindes Schütteln der Vorlage lassen sich die in der Glasröhre noch befindlichen geringen Mengen der flüchtigen Chloride auflösen. Man mufs sich hüten, die Glasröhre aus der Vorlage zu nehmen, bevor alle festen Chloride in die Flüssigkeit gebracht sind, weil dann

wegen der Flüchtigkeit derselben etwas verloren gehen würde, besonders beim Zusammenbringen mit Wasser.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man kann zuerst die Glasröhre mit diesen Chlormetallen, nachdem man das darin befindliche Chlorgas durch atmosphärische Luft verdrängt hat, wägen und später die gereinigte Glasröhre, um so das Gewicht der nicht verflüchtigten Chlormetalle zu erfahren. Wenn sich Kupfer in der Verbindung findet, ist dieses Wägen von gar keinem Nutzen, weil dann ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferchlorür vorhanden ist. Die Chlormetalle behandelt man mit heifser stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bei Gegenwart von Kupfer unter Zusatz von wenig Salpetersäure, um das schwerlösliche Kupferchlorür zu oxydiren. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch blofse Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann auf die Weise getrennt, wie es S. 179 angegeben ist. Am besten geschieht dies, wie auch dort gezeigt worden ist, vermittelst Schwefelsäure und Alkohol. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird vor dem Wägen nur schwach, nicht bis zum Rothglühen, erhitzt, um eine geringe Menge Chlorblei, welche meistens darin enthalten ist, nicht zu verflüchtigen. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese erst nach Abscheidung des Chlorsilbers und schwefelsauren Bleioxyds vom aufgelösten Kupfer getrennt werden. Wenn, besonders bei Gegenwart von Chlorsilber, die Chlormetalle sich nicht auf die angegebene Weise aus der Kugel entfernen lassen, so kann man sie durch Erhitzen in Wasserstoffgas reduciren und dann durch verdünnte Salpetersäure auflösen.

In der in den Vorlagen befindlichen Lösung sind die flüchtigen Chlormetalle und der zu Schwefelsäure oxydirte Schwefel enthalten. Ausgeschiedener Schwefel ist nur dann in der ersten Vorlage vorhanden, wenn man die angegebenen Vorsichtsmaafsregeln nicht beachtet hat; ist dies aber der Fall, so erwärmt man am besten die Vorlage einige Zeit in einem Wasserbade, damit der Schwefel, welcher frei von Beimengungen ist, seine schmierige Beschaffenheit verliert, weil sonst beim Ausgiefsen der Flüssigkeit etwas Schwefel an den Wänden der Vorlage hängen bleiben kann und sich dann nicht leicht davon entfernen läfst. Nach dem Erkalten, wenn der Schwefel fest geworden ist, giefst man die Flüssigkeit in ein Becherglas, verjagt das Chlorgas durch Erhitzen und bringt den Schwefel auf ein Uhrglas oder auf ein gewogenes Filtrum (S. 453). Aus der Lösung

Digitized by Google

wird darauf auf die S. 456 angegebene Weise die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, und nach der Entfernung der überschüssigen Baryterde vermittelst Schwefelsäure werden die vorhandenen Metalloxyde bestimmt.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll, so mufs die Flüssigkeit der Vorlage aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Für 1 grm. Antimon sind 2 Grm. Weinsteinsäure und 6 CC. concentrirte Chlorwasserstoffsäure ausreichend. In dieser Flüssigkeit löst sich das flüchtige Chlorantimon vollständig auf, ohne Antimonoxyd oder Antimonsäure abzusondern. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls zuerst den etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure, und schlägt endlich das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so kann man die Lösung, nachdem die Schwefelsäure abgeschieden und die überschüssige Baryterde entfernt ist, durch Eindampfen concentriren, mit Ammoniak übersättigen und dann vermittelst Magnesiasalz und Alkohol die Arseniksäure abscheiden. Man mufs aber vor dem Hinzufügen von Magnesiasalz noch eine gröfsere Menge Weinsteinsäure und viel Chlorammonium hinzusetzen, weil sich sonst, da man einen nicht zu geringen Ueberschufs von Magnesiasalz anwenden mufs, auch basisch weinsteinsaure oder antimonsaure Magnesia abscheidet. (Siehe weiter unten die Trennung der Phosphorsäure vermittelst Weinsteinsäure und Chlormagnesium.) Es ist ferner nothwendig, die Flüssigkeit wenigstens 3 Tage stehen zu lassen, weil sich bei Gegenwart der grofsen Menge Ammoniaksalze die arseniksaure Ammoniak-Magnesia sonst nicht vollständig ausscheidet. Die filtrirte Lösung erhitzt man längere Zeit, um den Alkohol und das Ammoniak gröfstentheils zu verjagen, versetzt sie mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie nicht nur freie Weinsteinsäure, sondern auch freie Chlorwasserstoffsäure enthält, und fällt dann durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelantimon (S. 289). Setzt man nicht hinreichend Chlorwasserstoffsäure hinzu, so läfst das Schwefelantimon sich sehr schlecht abscheiden.

Wenn die Menge des Schwefelantimons in der zu untersuchenden Schwefelverbindung sehr beträchtlich ist, wie dies bei mehreren in der Natur vorkommenden Fahlerzen der Fall ist, so kann sich so viel festes Chlorantimon oder vielmehr von der festen Verbindung des Chlorantimons mit Chlorschwefel entwickeln, dafs dadurch die Glasröhre ganz verstopft wird, und dem Chlorgase keinen Durchgang mehr

Digitized by Google

verstattet, wenn sie nicht sehr weit ist. Dies ist ein höchst unangenehmer Umstand, dem man zuvorzukommen suchen mufs. Man mufs besonders in diesem Falle die flüchtigen Chlorverbindungen in nur kleinen Portionen durch Erwärmen möglichst in die Vorlage treiben.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens, besonders wenn sie nicht ganz unbedeutend ist, als Eisenchlorid mit den anderen flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, dafs alles Eisenchlorid vollständig bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man läfst daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis aufser Eisenchlorid keine anderen flüchtigen Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braungelben Farbe seines Gases und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme eines Brenners weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läfst sich dadurch von anderen leichter flüchtigen Chlormetallen gut unterscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, so hört man mit dem Erhitzen auf und läfst den Apparat erkalten. Ein Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt ihn von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der gröfsere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von letzteren getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Vorlage hat auflösen müssen, so läfst sich später das Eisen wie auch Zink nur vermittelst Schwefelammonium ausfällen.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des entstandenen Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind.

Bisweilen ist in der Schwefelverbindung auch Schwefelquecksilber enthalten. Es giebt namentlich einige quecksilberhaltige Fahlerze. Wenn diese nach der beschriebenen Methode mit Chlorgas zerlegt werden, so ist die ganze Menge des Quecksilbers als Quecksilberchlorid mit den flüchtigen Chlormetallen überdestillirt worden, hat sich aber gröfstentheils, weil es nicht so leicht flüchtig ist, in dem hintern

Ende der Glasröhre abgesetzt. — Nachdem man in den Auflösungen der flüchtigen Chlormetalle die Schwefelsäure bestimmt und die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure entfernt hat, dampft man die abfiltrirte Lösung unter Zusatz von etwas Chlorkalium, um das Verflüchtigen von Quecksilberchlorid sicher zu verhindern, etwas ein, wenn sie sehr verdünnt geworden ist, und fällt, nach Zusatz einiger Gramme Jodkalium, unter den schon oben angegebenen Vorsichtsmaafsregeln, die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. Bei Gegenwart von Jodkalium wird durch Ammoniak kein quecksilberhaltiger Niederschlag abgeschieden. Aus dem Filtrate wird der gröfste Theil des Ammoniaks durch Erhitzen entfernt, dann fällt man aus der noch alkalisch reagirenden Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber, Schwefeleisen und Schwefelzink, und aus dem Filtrate nach Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas Schwefelantimon. Durch heifse Chlorwasserstoffsäure läfst sich das Schwefelquecksilber von dem Schwefelzink und Schwefeleisen trennen.

Man kann auch den Gang der Untersuchung der Flüssigkeit in der Vorlage, im Falle Quecksilberchlorid vorhanden ist, zweckmäfsig folgendermaafsen einrichten: nach Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure, und nach Abscheidung der überschüssigen Baryterde wird durch phosphorichte Säure das Quecksilber als Chlorür gefällt, und seiner Menge nach bestimmt (S. 185). Dasselbe wird vollständig auch bei Gegenwart von Weinsteinsäure niedergeschlagen. In der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und Arsen, und sodann durch Schwefelammonium das Eisen (und das Zink). Ist gleichzeitig Zink und Arsen vorhanden, so enthält das gefällte Schwefelarsen leicht Zink (S. 399).

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, wenn man alle Bestandtheile durch die Analyse von nur einer Quantität bestimmen will, die man bei Schwefelverbindungen anwenden kann, welche durch Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht leicht vollständig zersetzt werden und neben Schwefelantimon zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwefelverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch Schwefelammonium trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden.

Digitized by Google

Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure die antimonichte Säure nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von derselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, durchaus vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu der Klasse der Schwefelsalze gehören, sehr leicht und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Es kommen diese Verbindungen in der Natur in den mannigfaltigsten Verhältnissen unter dem Namen Fahlerze, Bournonit, Rothgülden, Sprödglaserz u. s. w. vor. Um diese Substanzen zu zerlegen, ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies bei den meisten der Fall ist.

Wenn jedoch Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen. Wenn Antimon zugegen ist, wird Weinsteinsäure zu der Auflösung gesetzt, darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, fällt die entstandene Schwefelsäure, entfernt die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen oder die anderen durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle durch Schwefelammonium nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines anderen Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, mufs, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelammonium schwer fällen läfst, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen,

Digitized by Google

wie die Fahlerze, das Rothgülden, der Bournonit und ähnliche in der Natur vorkommende Verbindungen, welche wirkliche Schwefelsalze sind, werden, wenn man sie im gepulverten Zustande anwendet, in einer Stunde, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität 1 bis 2 Gramm beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Chlorgas ganz vollständig zersetzt, wenn dasselbe längere Zeit darüber hinströmt, wobei sie sich schon von selbst ziemlich stark erwärmen, und eine aufgeschwollene Masse von gelblicher Farbe bilden. Eine nachherige Erwärmung von aufsen, wenn nach der vollständigen Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur das Ganze sich abgekühlt hat, dient nur dazu, die entstandenen flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. In den nicht flüchtigen Chlormetallen ist nach gänzlicher Abtreibung der flüchtigen Verbindungen nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten, wenn die Verbindung fein gepulvert angewandt worden war. — Bei weitem langsamer, und nur mit Hülfe der Wärme werden einfache Schwefelmetalle zersetzt, namentlich solche, deren entsprechend zusammengesetzten Oxyde starke Basen bilden, und deren Chloride nicht flüchtig sind, wie die Verbindungen des Bleis, des Silbers, des Kupfers, des Kobalts, des Mangans u. s. w. Sie zersetzen sich durch Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, und bei anhaltender Hitze nur sehr langsam und unvollständig, so dafs z. B. zur vollständigen Zersetzung einiger Grammen von Schwefelblei mehrere Tage erfordert werden, während welcher es beständig erhitzt werden mufs. Selbst das durch die schwächsten Säuren so leicht zersetzbare Schwefelmangan widersteht hartnäckig der Einwirkung des Chlorgases und wird nur durch längeres Erhitzen, und selbst dadurch nur unvollständig zersetzt. Von den basischen Schwefelmetallen lassen sich nur die Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen leicht durch Chlorgas zersetzen. Diejenigen Schwefelverbindungen aber, deren entsprechenden Oxyde Säuren bilden, und deren Chloride flüchtig sind, wie die Schwefelverbindungen des Zinns, Titans, Arseniks, Tellurs, Selens u. s. w., lassen sich leicht, und schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig zersetzen, und Schwefelantimon braucht dazu nur eine äufserst gelinde Hitze.

Während bei der Zersetzung der basischen Schwefelmetalle Chlorschwefel allein abdestillirt, und vor der Verflüchtigung keine Verbindung mit dem nicht flüchtigen Chlormetall eingeht, bilden sich bei der Behandlung des Schwefelzinns, des Schwefeltitans und des Schwefelantimons flüchtige Verbindungen der höchsten Chloride dieser Metalle mit einem Chlorschwefel, der auf 1 Atom Schwefel zwei Doppelatome Chlor enthält. — Die Verbindungen von basischen Schwefelmetallen

(z. B. Schwefelkobalt und Schwefelnickel), mit Arsenik- und Antimonmetallen, Verbindungen wie Glanzkobalt, Nickelglanz, Nickelspiefsglanzerz und auch selbst Arsenikkies, welche keine Schwefelsalze bilden, sind, gerade wie die basischen Schwefelmetalle selbst, langsam und schwer zu zersetzen.

Da die Arsenikmetalle und die Verbindungen derselben mit Schwefelmetallen so sehr schwer, langsam und oft nicht ganz vollständig durch Chlorgas zerlegt werden, so wählt man zu ihrer Zersetzung Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali; es ist dies zweckmäfsiger als Königswasser oder Salpetersäure. Häufig bleibt etwas Quarz, oder andere eingemengte Bergart ungelöst zurück. Nach der Fällung der Schwefelsäure und Entfernung des Ueberschusses der Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure reducirt man die Arseniksäure vermittelst schweflichter Säure und fällt durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik. Dasselbe enthält gewöhnlich sehr kleine Quantitäten von Antimon und von Wismuth (beim Nickelspiefsglanzerz ist das Arsenik zum Theil oder vollständig durch Antimon ersetzt). Man oxydirt es auf die S. 391 angegebene Weise und fällt nach Zusatz von Weinsteinsäure die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia (S. 483). Die davon filtrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure stark sauer gemacht (S. 483) und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; es entsteht gewöhnlich ein geringer bräunlicher Niederschlag von Schwefelantimon und Schwefelwismuth, der nach dem Abfiltriren mit Schwefelammonium behandelt wird, wodurch Schwefelwismuth ungelöst zurückbleibt, das man entweder durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt, oder das man nach Behandlung mit Salpetersäure in basisches Chlorwismuth verwandelt, wobei zugleich das Kupfer getrennt werden kann, das bisweilen in sehr kleinen Mengen in diesen Verbindungen vorkommt. Das in Schwefelammonium gelöste Schwefelantimon wird durch Uebersättigung mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefällt, und am besten nach dem Auswaschen mit reinem Wasser mit dem Filter in einen kleinen Kolben gebracht, um aus der Menge des durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs (S. 478) das Antimon zu bestimmen. — Die vom Schwefelarsenik getrennte Flüssigkeit enthält die Oxyde des Eisens, des Nickels oder des Kobalts, die nach früher angegebenen Methoden von einander geschieden werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Man kann, wenn der Schwefel bestimmt werden soll, das Schwefelmetall in einer Kugelröhre erhitzen und das Schwefelwasserstoffgas, wie es S. 475 angegeben ist, durch Vorlagen

Digitized by Google

leiten, welche Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak enthalten. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon und Schwefelsilber auf diese Weise, bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden, wie dies schon oben S. 469 erwähnt worden ist. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen, wenn man denselben nicht aus dem entweichenden Schwefelwasserstoffgas bestimmen will. Das darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist, denn in diesem Falle entweicht mit dem Schwefel auch Arsenik.

Trennung der Schwefelmetalle von Selenmetallen. — Es ist in den meisten Fällen am besten, solche Verbindungen durch Chlorgas auf die oben beschriebene Weise (S. 479) zu zersetzen. Mit Chlorschwefel destillirt Chlorselen über, und zwar flüssiges Selenchlorür, wenn das Chlorgas langsam strömt und die Verbindung stärker erhitzt wird, Selenchlorid hingegen bei schwächerer Erhitzung und stärkerem Strömen des Gases. Wenn die flüchtigen Sublimate in die Vorlage geleitet worden, so fährt man mit dem Durchleiten des Chlorgases so lange fort, bis, vielleicht aufser einer sehr geringen Menge von Schwefel, alles aufgelöst und das Selen vollständig in Selensäure verwandelt worden ist; das Selen wird immer weit früher vollständig aufgelöst als der Schwefel. Man verdünnt die Auflösung mit vielem Wasser, und giefst sie von dem etwa unaufgelösten Schwefel ab, den man mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, übergiefst, und ihn so lange damit unter öfterer gelinder Erwärmung stehen läfst, bis er vollkommen erhärtet ist. — In der Auflösung scheidet man die Selensäure von der Schwefelsäure auf eine Weise, die weiter unten, bei der Trennung beider Säuren, erörtert werden wird.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalles, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden in eine gewogene

Digitized by Google

Kugelröhre gebracht, deren hinteres Ende etwas weit ist, so dafs man, ein Stückchen Kautschukschlauch als Kork benutzend, das ausgezogene Ende einer gewogenen Chlorcalciumröhre luftdicht hineinschieben kann. In das vordere Ende der Kugelröhre leitet man trockenes Wasserstoffgas hinein (S. 77). Wenn der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, wird die Glaskugel erst mäfsig und dann nach und nach stärker erhitzt (S. 293). Es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, das mit dem überschüssigen Wasserstoffgas entweicht, und Wasser, das sich theils in der Glaskugel der Chlorcalciumröhre verdichtet, theils von dem Chlorcalcium dieser Röhre vollständig absorbirt wird. Es ist nothwendig, dafs das Chlorcalcium keine Spur von freier Kalkerde enthält, durch welche auch Schwefelwasserstoffgas absorbirt werden könnte. Wenn sich in dem hintern Ende der Kugelröhre tropfbar flüssiges Wasser absetzt, so wird dasselbe durch gelindes Erwärmen, so dafs der Kautschukschlauch nicht angegriffen wird, in das Chlorcalciumrohr getrieben. Der Versuch ist beendet, wenn ein mit essigsaurem Bleioxyd getränktes Papier durch das aus der Chlorcalciumröhre entweichende Gas nicht mehr gebräunt wird. Nach dem Erkalten im Wasserstoffgasstrome entfernt man den Wasser stoffgasapparat, und verdrängt das Wasserstoffgas durch getrocknete atmosphärische Luft. Aus dem Gewicht des erzeugten Wassers berechnet man den Sauerstoffgehalt der Antimonverbindung, und durch den Gewichtsverlust der Kugelröhre erfährt man die gemeinschaftliche Menge des Sauerstoffs und Schwefels in der Verbindung, wenn dieselbe wasserfrei war.

Man kann übrigens die Menge des Schwefels bei diesem Versuche unmittelbar bestimmen, wenn man das aus der Chlorcalciumröhre austretende Gas durch eine lange Glasröhre in Vorlagen leitet, die mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefüllt sind (S. 475). Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei der Zerlegung der Verbindungen des Antimonoxyds mit dem Schwefelantimon vermittelst Erhitzen in Wasserstoffgas sich kein Antimonoxyd verflüchtigt, obgleich es nicht möglich ist, in dem beschriebenen Apparate die Oxyde des Antimons durch Wasserstoffgas zu reduciren, ohne dafs sich dabei Antimonoxyd verflüchtigt.

Diese Methode ist überhaupt die sicherste, um zu erfahren, ob in einem Schwefelantimon Antimonoxyd enthalten ist, von dessen Anwesenheit man sich sogleich durch die Bildung von Wasser überzeugt. Das Antimonoxyd aus dem Schwefelantimon durch eine schwache Säure oder durch ein saures Salz, wie z. B. durch Weinstein auszuziehen, gelingt nicht.

In mehreren Verbindungen von Schwefelmetallen mit solchen Oxyden, welche leicht durch Erhitzen in einer Atmosphäre von

Digitized by Google

Wasserstoffgas reducirt und in Metall verwandelt werden können, verlieren letztere diese Eigenschaften durch die Verbindung mit dem Schwefelmetall, wenn dieses durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur nicht zersetzt wird.

Hat man Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so mufs man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt, und den Sauerstoff aus dem Verlust berechnen. Ist die Schwefelungsstufe des Metalls bekannt, so berechnet man die mit dem gefundenen Schwefel verbundene Menge des Metalls; das mehr gefundene Metall ist als Oxyd vorhanden.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist.

Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure die Schwefelsäure durch eine verdünnte Auflösung von Chlorbaryum, wobei man so verfahren mufs, wie es S. 456 angegeben ist. Ist es nicht zulässig, Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, so wählt man Essigsäure und essigsauren Baryt. Die Anwendung oder die Gegenwart von Salpetersäure mufs vermieden werden.

Ist die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung in Wasser unlöslich, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so sucht man sie in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Chlorbaryum. Löst sich die Substanz nicht in Chlorwasserstoffsäure auf, so kann man Salpetersäure anwenden, fällt dann aber zuerst die Base, entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ab.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwer löslich ist, so mufs man einen anderen Weg einschlagen. Solche in Säuren schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde, dem Bleioxyd und dem Quecksilberoxydul.

Es ist schon im Vorhergehenden angegeben worden, dafs diese schwefelsauren Salze durch kohlensaure Alkalien zersetzt werden. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul kann übrigens durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatz geringer Mengen chlorsauren Kalis aufgelöst werden, und das schwefelsaure Bleioxyd

Digitized by Google

durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron (S. 467). Man nimmt zu der Zersetzung wegen des Verhaltens der schwefelsauren Baryterde (S. 455) zweckmäfsig ein Gemenge von etwa gleichen Theilen kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons. Mit der concentrirten Lösung dieser kohlensauren Alkalien kocht man die fein gepulverten schwefelsauren Salze einige Zeit, läfst die Lösung absetzen, filtrirt sie und kocht nochmals mit einer geringen Menge einer neuen Auflösung der kohlensauren Alkalien. Bei Anwesenheit von schwefelsaurer Baryterde mufs man länger kochen und diese Operation nochmals wiederholen, um eine vollständige Zersetzung zu erreichen. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Bleioxyd mufs man durch die Lösung Kohlensäuregas leiten, um etwas gelöstes kohlensaures Bleioxyd zu fällen (S. 468). Das Auswaschen der entstandenen kohlensauren Salze (das kohlensaure Quecksilberoxydul ist durch den Einflufs des kohlensauren Alkalis in Quecksilberoxyd, welches nicht vollkommen unlöslich ist, und metallisches Quecksilber zersetzt worden) sucht man mit möglichst wenig Wasser zu bewirken, weil dieselben in Wasser nicht ganz unlöslich sind. Der ausgewaschene Rückstand wird, wenn kein Quecksilber vorhanden ist, je nach der anwesenden Base mehr oder weniger stark geglüht und gewogen. Die dadurch erhaltene kohlensaure Baryterde, kohlensaure Strontianerde und Kalkerde lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, das Bleioxyd und das feuchte Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxyd in Salpetersäure auf, wenn die Zersetzung vollständig war. In der filtrirten alkalischen Lösung ist die Schwefelsäure enthalten, welche nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum gefällt wird (S. 456).

Die aufgeführten schwefelsauren Salze lassen sich mit Ausnahme der schwefelsauren Baryterde auch bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure Alkalien zersetzen, jedoch in nicht so kurzer Zeit. Man kann dann, wenn schwefelsaures Quecksilberoxydul nicht vorhanden ist, statt des kohlensauren Kali-Natrons kohlensaures Ammoniak anwenden. Die sehr fein gepulverten Salze werden mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und unter häufigem Umrühren längere Zeit damit in Berührung gelassen, die Zersetzung geht langsamer vor sich bei den fast unlöslichen schwefelsauren Salzen der Strontianerde und des Bleioxyds, als bei dem mehr löslichen der Kalkerde. Nach 12 bis 24 Stunden filtrirt man die klare Lösung ab und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak, um sicher eine vollständige Zersetzung zu bewirken. Zum Auswaschen der kohlensauren alkalischen Erden nimmt man geringe Mengen Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak und

Digitized by Google

Ammoniak zugesetzt ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch anderthalbfach kohlensaures Ammoniak zersetzt, weil kohlensaures Bleioxyd in neutralem kohlensaurem Ammoniak etwas löslich ist; bei der Zersetzung der schwefelsauren alkalischen Erden vermischt man die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit etwas freiem Ammoniak. — Vor der Fällung der Schwefelsäure setzt man zu der Lösung kohlensaures Kali-Natron, etwas mehr als zur Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks erforderlich ist, und dampft vorsichtig ein, bis alles Ammoniak entfernt ist.

Die schwefelsauren alkalischen Erden und das schwefelsaure Bleioxyd lassen sich auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron zersetzen. Dies Verfahren hat jedoch hauptsächlich nur bei der schwefelsauren Baryterde allein den Vortheil, dafs man weniger kohlensaures Alkali gebraucht, etwa die vierfache Menge, und rascher zum Ziele kommt. Im Uebrigen verfährt man so, wie bei der Zersetzung auf nassem Wege.

Das schwefelsaure Bleioxyd kann noch auf die Weise zerlegt werden, dafs man es mit etwas Schwefel in einem Wasserstoffgasstrome (in dem S. 77 abgebildeten Apparate) glüht. Es verwandelt sich dadurch gänzlich in Schwefelblei. Man kann durch diesen Versuch die Reinheit des schwefelsauren Bleioxyds prüfen, und leicht erkennen, ob es andere unlösliche Stoffe beigemengt enthält.

Bestimmung der freien Schwefelsäure auf maafsanalytischem Wege. — Man setzt zu der Lösung, welche die freie Schwefelsäure enthält, so viel Lackmustinctur, aber auch nicht mehr, dafs die Flüssigkeit deutlich roth gefärbt ist, und läfst dann unter Umrühren aus einer Bürette so lange von einer Natronlösung von bekanntem Gehalt zufliefsen, bis die hellrothe Färbung der Flüssigkeit sich ändert. Ist die Natronlösung vollständig frei von Kohlensäure, so führt ein Tropfen derselben, sobald die Schwefelsäure neutralisirt ist, die rothe Farbe in die blaue über; wenn aber die Natronlösung Kohlensäure enthält, und dies ist meistens der Fall, so wird durch den ersten Tropfen überschüssiges Alkali nur die Nüance der rothen Farbe verändert, was weniger leicht zu beobachten ist. Man erhitzt defshalb die Flüssigkeit, sobald die durch einen einfallenden Tropfen Natronlösung bewirkte Aenderung der Färbung beim Umrühren nicht mehr augenblicklich verschwindet, etwa 10 Minuten lang zum lebhaften Sieden, um die frei gewordene Kohlensäure zu vertreiben, und läfst erst dann mehr Natronlösung zutröpfeln. Gebraucht man noch eine gröfsere Menge, ohne dafs die rothe Färbung verschwindet, so mufs das Austreiben der Kohlensäure wiederholt werden. Wenn die Natronlösung etwas viel Kohlensäure enthält, so kann es vorkommen, dafs die Flüssigkeit beim Kochen blau wird, man läfst dann einige

Zehntel C.C. verdünnter Schwefelsäure von bekannter Concentration zufliefsen, bis die hellrothe Färbung eben wieder eintritt, kocht einige Zeit und läfst dann wieder Natronlösung zutröpfeln, bis die blaue Farbe erscheint. — Aus dem schon S. 7 angeführten Grunde ist es zweckmäfsig, bei diesen Bestimmungen Normal-Lösungen von Natronhydrat und von Schwefelsäure anzuwenden. Was die Menge der Flüssigkeit betrifft, welche man zur Untersuchung verwendet, so nimmt man dieselbe am besten so grofs, dafs eine Bürette voll Natronlösung etwas mehr als ausreichend ist. Man erhält auf diese Weise genaue Resultate, aber nur dann, wenn nicht andere Säuren vorhanden sind; jedoch kann man in solchen Fällen häufig, z. B. bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, diese Säuren durch Eindampfen der Flüssigkeit auf einem Wasserbade vollständig aus der Schwefelsäure verflüchtigen und dann verfahren, wie angegeben ist. Die Gegenwart von schwefelsauren Alkalien ist ohne Einflufs auf das Resultat.

Bestimmung der an schwächere Basen gebundenen Schwefelsäure. — Auf ähnliche Weise wie die freie Schwefelsäure läfst sich bei Abwesenheit von anderen Säuren die Schwefelsäure bestimmen, wenn Basen vorhanden sind, die durch Alkalihydrat oder kohlensaure Alkalien vollständig gefällt werden. Man setzt zu der Lösung in einer gröfseren Maafsflasche eine gewogene Menge reines kohlensaures Natron oder ein gemessenes Volumen Natronlösung, so dafs die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Den Niederschlag erhitzt man längere Zeit mit der Flüssigkeit, um etwa zuerst gefällte basisch schwefelsaure Salze vollständig zu zersetzen, läfst erkalten, füllt die Flasche bis zur Marke, schüttelt um, läfst den Niederschlag absetzen, und bestimmt dann in einem gemessenen Volumen der klaren Lösung das vorhandene Natronhydrat oder kohlensaures Natron vermittelst Normal-Schwefelsäure. Berechnet man hieraus das in der ganzen Flüssigkeit vorhandene freie Alkali (meistens wird man das Volumen des Niederschlags gegen das ganze Volumen vernachlässigen können), so ergiebt die Differenz zwischen dem hinzugefügten die Menge, welche von der vorhandenen Schwefelsäure neutralisirt ist. Vorhandene schwefelsaure Alkalien sind hierbei ohne Einflufs. — Die Trennung der freien oder an schwache Basen gebundenen Schwefelsäure von schwefelsauren Alkalien vermittelst kohlensaurer Baryterde giebt nicht genaue Resultate, weil schwefelsaure Alkalien auch bei gewöhnlicher Temperatur von kohlensaurer Baryterde zersetzt werden.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. — Da mehrere in Wasser auflösliche Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium, in starkem Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin un-

Digitized by Google

auflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit concentrirtem Alkohol, und wäscht das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung aufserdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. Bequemer und genauer ist jedoch das Verfahren, die Substanz in Wasser aufzulösen und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak zu zersetzen. Das sich ausscheidende Schwefelsilber ist mit Schwefel gemengt, wenn das alkalische Schwefelmetall von einer höheren Schwefelungsstufe ist, es mufs dann durch Salpetersäure vollständig oxydirt werden (S. 475). Aus der ammoniakalischen Lösung verjagt man zuerst durch Eindampfen das Ammoniak, zerstört dann nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, wobei Chlorsilber abgeschieden wird, durch weiteres Eindampfen die Salpetersäure, und fällt nach dem Filtriren die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 456).

Die Trennung des Schwefelbariums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch blofses heifses, luftfreies Wasser beim Ausschlufs der Luft geschehen. Da das Schwefelbaryum indessen sich nicht ohne Zersetzung in Wasser auflöst, sondern dabei in Schwefelwasserstoff—Schwefelbaryum und in Baryterdehydrat zerfällt, so mufs das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis auch das letztere vollständig ausgewaschen worden ist, wobei man verhüten mufs, dafs das Baryterdehydrat sich zum Theil in kohlensaure Baryterde verwandelt. Wenn man indessen so lange mit Wasser ausgewaschen hat, dafs alles Schwefelbaryum sich vollständig aufgelöst hat, so kann die noch nicht gelöste Baryterde, die sich sehr schwer, und nicht vollständig durch Wasser ausziehen läfst, so wie die etwa gebildete kohlensaure Baryterde durch etwas sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden. — Schwefelstrontium verhält sich gegen Wasser ähnlich, und kann auf dieselbe Weise von der schwefelsauren Strontianerde getrennt werden. Es ist indessen die schwefelsaure Strontianerde im Wasser und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas löslich.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalles mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wässerigen

Digitized by Google

Auflösung untersucht werden, so wendet man eine ammoniakalische Silberoxydlösung an.

Will man in einer solchen Lösung nur die Menge der Schwefelsäure und nicht die des Schwefels in der alkalischen Schwefelverbindung bestimmen, so versetzt man mittelbar die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, erhitzt zum Kochen und fällt, ohne etwa ausgeschiedenen Schwefel abzufiltriren, die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum.

Wenn die Substanz in Wasser unlöslich ist, das darin enthaltene schwefelsaure Salz aber durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so kann man sie in manchen Fällen durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzen und in der erhaltenen Lösung die Schwefelsäure bestimmen. Dies Verfahren giebt aber nur dann ein richtiges Resultat, wenn nicht Substanzen vorhanden sind, deren Lösung in Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelmetalle oxydirend einwirkt. Ist dies der Fall, ist z. B. in einer Substanz neben Eisenoxyd Schwefelkies und basisch schwefelsaures Eisenoxyd enthalten oder wird die in der Substanz enthaltene Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure nicht in Lösung gebracht, so digerirt man sie längere Zeit mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron und bestimmt dann in der filtrirten Lösung die Schwefelsäure. — Die Menge des Schwefelmetalls ergiebt sich durch Bestimmung des ganzen Schwefelgehalts.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der ersteren und nach Entfernung der überschüssigen Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure läſst sich die selenichte Säure vermittelst schweflichter Säure als Selen fällen. In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde kann indessen selenichtsaure Baryterde enthalten. Zweckmäſsiger ist es daher, aus der Lösung die selenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen, und darauf die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen. Ist die Lösung neutral, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer.

In vielen festen Verbindungen kann die Trennung vermittelst Schmelzens mit Cyankalium geschehen, wie die Trennung des Schwefels vom Selen (S. 473).

Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn dieselben im freien Zu-

Digitized by Google

stande, als auch wenn sie in Salzen vorkommen, kann auf die Weise geschehen, dafs man die concentrirte Auflösung derselben oder die trockenen Salze, nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure so lange vorsichtig erhitzt, bis man keinen Geruch von Chlor mehr bemerkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann.

In den unlöslichen Verbindungen der Selensäure wird dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig und unvollkommen in selenichte Säure verwandelt. Man kann diese unlöslichen Verbindungen zuerst durch kohlensaure Alkalien zersetzen (S. 451), und die erhaltene Lösung so behandeln, wie eben angegeben ist. Auch durch Schmelzen mit Cyankalium läfst sich die Trennung ausführen, wie bei den selenichtsauren Salzen. — Ein Gemenge von selensaurer und schwefelsaurer Baryterde läfst sich nach einer von Berzelius vorgeschlagenen Methode untersuchen. Man erhitzt dasselbe in einer Kugelröhre in einem Wasserstoffgasstrome. Die selensaure Baryterde reducirt sich dadurch zu Selenbaryum mit einer solchen Heftigkeit, dafs eine Feuererscheinung dabei bemerkt werden kann; die schwefelsaure Baryterde bleibt, wenn die Temperatur nicht bis zur starken Rothglühhitze gesteigert worden ist, unverändert. Auch das Ansehen der Masse ändert sich dabei nicht. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört man mit dem Erhitzen auf. Man behandelt darauf die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst das Selenbaryum unter Entwicklung von Selenwasserstoffgas auf, welches sehr giftig ist und heftig auf die Nase wirkt. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst zurück. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwasserstoffsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasserstoffgas zersetzt, blafsroth; die schwefelsaure Baryterde wird jedoch durch Glühen weifs.

In einem Gemenge von selensaurer und schwefelsaurer Baryterde läfst sich die selensaure Baryterde nicht vollständig durch saures kohlensaures Kali zersetzen.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Die Schwefelsäure wird aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Arseniksäure und die arsenichte Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, nachdem man vorher vermittelst verdünnter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft hat.

Trennung der Schwefelsäure von der Vanadinsäure und dem Vanadinoxyd. — Die Schwefelsäure kann von der Va-

nadinsäure durch blofses Erhitzen getrennt werden, indem sie vollständig davon verflüchtigt werden kann. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; jedoch enthält die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, weshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich ins Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich ins Gelbe bekommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf am besten durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (S. 457) und Fällen durch Wasser von der Vanadinsäure befreit. (S. 369.)

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure geschieht, wenn die Substanz in Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, am besten auf folgende Weise: Man reducirt in der concentrirten Lösung die Chromsäure zu Chromoxyd durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in nicht zu grofsem Ueberschufs, zweckmäfsig unter allmäligem Zusatz einer geringen Menge Alkohol (S. 372), versetzt die Lösung mit einem mäfsigen Ueberschufs von kohlensaurem Kali-Natron und kocht einige Zeit. Es wird dadurch Chromoxyd, frei von Schwefelsäure abgeschieden, was durch Kochen mit Ammoniak nicht erreicht wird; da aber das überschüssige kohlensaure Alkali etwas Chromoxyd auflöst, so mufs es entfernt werden. Man setzt zu diesem Zweck zu der kochenden Lösung in Pausen geringe Mengen Chlorammonium, bis dadurch kein Ammoniak mehr entwickelt wird. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthält; nach dem Glühen behandelt man ihn mit Chlorammonium (S. 377), um das Alkali vollständig zu entfernen. — Aus der sauren Lösung, welche das Chromoxyd enthält, zuerst die Schwefelsäure zu fällen, wozu ein längeres Kochen mit einem Ueberschufs von Chlorbaryum gehört (Th. I, S. 534), ist nicht zu empfehlen, weil die abgeschiedene schwefelsaure Baryterde fast immer Chromoxyd enthält.

In den in Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, am besten mit einem Zusatz von Alkohol; es ist indessen nöthig, dafs dieselben im sehr fein gepulverten oder geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird.

Digitized by Google

Ist die schwefelsaure Verbindung nicht vollständig in Wasser unlöslich, so kann in den meisten Fällen das schwefelsaure Salz von dem chlorwasserstoffsauren Chromoxyd durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Alkohol vollständig geschieden werden. Dies ist z. B. der Fall, wenn eine Mengung oder Verbindung von chromsaurer und schwefelsaurer Kalkerde und Strontianerde mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol erhitzt werden.

Man kann auch die schwerlöslichen Verbindungen der Chromsäure und der Schwefelsäure gemeinschaftlich durch Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzen, wie die reinen schwefelsauren Salze (S. 491), und in der filtrirten Auflösung die Schwefelsäure und Chromsäure auf die angegebene Weise trennen.

Trennung der Schwefelsäure von der Molybdänsäure. — Die molybdänsaure Baryterde ist zwar in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, es gelingt aber nicht gut, durch Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde zu fällen, welche frei ist von Molybdänsäure. Die Trennung läfst sich weit besser dadurch ausführen, dafs man aus der chlorwasserstoffsauren Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff Schwefelmolybdän fällt, auf die Weise, wie es später S. 519 angegeben ist. Wenn in der Lösung keine oxydirenden Säuren vorhanden sind, so wird hierbei keine oder doch nur eine Spur Schwefelsäure gebildet. Aus der filtrirten Lösung entfernt man sofort durch Kochen den Schwefelwasserstoff und fällt dann schwefelsaure Baryterde.

Trennung der Schwefelsäure von dem Zinnoxyd. — Diese Trennung könnte zwar so ausgeführt werden, dafs man zu der Auflösung eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt und durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde abscheidet. Da aber die schwefelsaure Baryterdr leicht Zinnoxyd enthalten könnte, so ist es besser, das Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, und dann erst die Schwefelsäure in der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum zu bestimmen.

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen, um jedes Entweichen von schweflichtsaurem Gase zu verhindern. Man kann so verfahren, wie bei der Oxydation der sehr leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzbaren Schwefelverbindungen vermittelst rauchender Salpetersäure. Bequemer ist es aber, die verdünnte Auflösung der schweflichtsauren Salze unter Umrühren in einen Ueberschufs von Chlorwasser zu giefsen. Es wird

Digitized by Google

dadurch die schweflichte Säure vollständig in Schwefelsäure übergeführt. Sind die schweflichtsauren Salze in Wasser nicht löslich, so zersetzt man sie zuerst durch Kochen mit kohlensaurem Kali-Natron und oxydirt dann die schweflichte Säure mit Chlor.

Die schweflichtsauren Salze können auch in fester Form durch Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und salpetersaurem oder chlorsaurem Kali oxydirt werden, wobei man gerade so verfährt, wie bei der Oxydation der Schwefelverbindungen (S. 460).

Fordos und Gélis haben vorgeschlagen, die Menge von schweflichter Säure in einer Auflösung, sie sei als freie schweflichte Säure oder mit einer Base darin verbunden, durch Jod zu bestimmen. Diese Methode wird von ihnen besonders angewandt, wenn aufser der schweflichten Säure noch andere Säuren des Schwefels vorhanden sind, welche durch Jod nicht zersetzt werden. Man setzt zuerst zu der Flüssigkeit einige Grammen von kohlensaurer Magnesia, oder besser saures kohlensaures Natron, auch wenn die Säure als schweflichtsaures Salz vorhanden ist. Wenn nämlich durch das Jod das schweflichtsaure Salz zu einem schwefelsauren oxydirt wird, so bildet sich zugleich Jodwasserstoffsäure. Wenn nun diese Säure nicht im Augenblicke ihres Entstehens eine Base zu ihrer Sättigung vorfindet, so wirkt sie auf den noch unzersetzten Theil des schweflichtsauren Salzes ein, und kann einen Verlust von schweflichter Säure bewirken. Durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia oder des sauren kohlensauren Natrons wird dies verhindert; diese absorbiren kein Jod, und werden von den Säuren leichter zersetzt als die schweflichtsauren Salze. Hierauf sättigt man die Flüssigkeit genau mit Jod und bestimmt die Menge des angewandten Jods. Zu dem Zwecke kann man zu der Flüssigkeit nach und nach kleine Stücke Jod hinzufügen, welche man aus einem Gläschen nimmt, dessen Gewicht man vorher genau bestimmt hat. Die Auflösung geht rasch von Statten, und es ist leicht, den Punkt der Sättigung zu treffen; die Flüssigkeit fängt dann an etwas gelb zu werden. Die Farbenveränderung ist sehr plötzlich, und es ist fast unnöthig, zu der Flüssigkeit Stärkekleister hinzuzufügen. Es ist nothwendig, bei diesem Verfahren luftfreies Wasser anzuwenden, weil im Wasser enthaltener freier Sauerstoff gleichzeitig mit Jod schweflichtsaure Salze oxydirt.

Genauer und bequemer ist es aber, das zur Oxydation nothwendige Jod nicht zu wägen, sondern zu messen, und nicht die schweflichtsauren Salze, sondern freie schweflichte Säure zu oxydiren, weil man dann nicht nöthig hat, ausgekochtes Wasser anzuwenden. Man setzt die schweflichte Säure oder die schweflichtsauren Salze zu einer gröfsern Menge Wasser, macht die Lösung im letztern Falle mit Chlorwasserstoffsäure sauer, fügt frisch bereiteten Stärkekleister hinzu

Digitized by Google

und darauf aus einer Bürette oder Pipette so viel von einer Auflösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt an freiem Jod bekannt ist, bis die Flüssigkeit blau gefärbt bleibt.

Weniger genau und umständlicher ist eine von Dulong herrührende Methode, die schweflichte Säure in verdünnter Lösung durch chlorwasserstoffsäurefreies Chlorgas zu oxydiren, das überschüssige Chlorgas durch Schütteln der Lösung mit metallischem Quecksilber zu entfernen, wobei sich unlösliches Quecksilberchlorür bildet, und dann die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd zu bestimmen.

Trennung der Schwefelsäure von der schweflichten Säure. — Man verfährt am besten so, dafs man in einer Portion der Substanz oder der Lösung nach der Oxydation der schweflichten Säure vermittelst Chlorwasser (S. 499) durch Chlorbaryum sämmtliche Schwefelsäure abscheidet, und in einer zweiten Portion die schweflichte Säure maafsanalytisch durch Jod bestimmt. — Die Schwefelsäure kann auch direct bestimmt werden; man erhitzt die Substanz in einem kleinen langhalsigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure bis zum lebhaften Sieden, welches man so lange unterhält, bis alle schweflichte Säure ausgetrieben ist, und fällt dann die Schwefelsäure.

Trennung der schweflichten Säure von andern Gasen. — Soll die schweflichte Säure im gasförmigen Zustand absorbirt werden, so kann man dazu Kalihydrat, Natronkalk, so wie mehrere Superoxyde anwenden, namentlich Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd. Auch durch Borax kann das schweflichtsaure Gas absorbirt und dadurch namentlich von Kohlensäuregas getrennt werden. Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd absorbiren zwar die schweflichte Säure schnell und vollständig, allein sie zeigen nach Bunsen ihrer Porosität wegen eine solche Absorptionsfähigkeit für Gase im Allgemeinen, dafs man sie bei quantitativen Analysen nicht ohne Weiteres anwenden darf.

Handelt es sich darum, aus einem Gasstrome schweflichte Säure zu entfernen, z. B. bei Bestimmung von Kohlensäure und Wasser, so kann man denselben durch eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre leiten, welche in einem Sandbade bis etwa 250° erhitzt ist. Bei dieser Temperatur wird von dem Bleisuperoxyd weder Kohlensäure noch Wasserdampf absorbirt, wohl aber schweflichte Säure.

Soll in einem Gasstrome nur die schweflichte Säure bestimmt werden, so kann man denselben langsam durch zwei Vorlagen (S. 479) leiten, von denen die erste eine bestimmte Menge verdünnter Jodlösung vermischt mit etwas saurem kohlensaurem Natron und die zweite eine bestimmte geringe Menge unterschweflichtsaures Natron enthält. Nach Beendigung des Versuchs, es mufs dann der Inhalt der ersten Vorlage noch gefärbt, der der zweiten farblos sein, ver-

Digitized by Google

einigt man beide Lösungen und bestimmt unmittelbar nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure das noch vorhandene Jod oder unterschweflichtsaure Natron.

Aus einem durch Quecksilber abgesperrten Gase entfernt man die schweflichte Säure nach Bunsen auf folgende Weise: Man schlämmt den reinsten Braunstein zu einem möglichst feinen und gleichförmigen Pulver, das man mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei befeuchtet, und in eine mit Oel abgeriebene Kugelform bringt, in der sich ein am Ende mehrfach umgebogener Platindraht befindet. Durch Trocknen auf einer nicht zu heifsen Stelle der Sandcapelle erhält man auf diese Weise ohne alles weitere Bindemittel eine feste Braunsteinkugel, welche sich leicht aus der Form herausnehmen läfst. Die Kugel wird wiederholt mit einer concentrirtenr Lösung von Phosphorsäure von Syrupsdicke befeuchtet, jedoch nu bis zu dem Grade, dafs sie noch hinlänglich Festigkeit behält, um durch das Quecksilber in das Gasgemenge geführt werden zu können. — Kommt es nicht darauf an, dafs aufser der schweflichten Säure auch andere Gase theilweise absorbirt werden, so kann man Bleisuperoxyd in einem mit Handschuhleder überbundenen Gläschen vermittelst eines Platin- oder Eisendrahtes in das Gasgemenge bringen.

Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze. — Die concentrirte Auflösung der Substanz wird mit rauchender Salpetersäure, mit starkem Königswasser oder mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt. Die Oxydation findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, und auch beim Erhitzen nur allmälig, wenn die Lösung verdünnt ist. Chlorgas wirkt auf eine heifse Lösung nur langsam ein, auch bei Gegenwart von überschüssigem Kalihydrat. Die durch Oxydation der Unterschwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum gefällt.

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation der Schwefelmetalle, durch Schmelzen in einem Platintiegel mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali gemengt mit kohlensaurem Kali oder Natron geschehen.

Man kann auch die trockenen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, dafs man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. — Wenn man auf diese Weise die unterschwefelsauren Alkalien zerlegt, so mufs das geglühte Salz mit etwas festem kohlensaurem Ammoniak behandelt werden (S. 2).

Digitized by Google

Trennung der Schwefelsäure von der Unterschwefelsäure. — Die Schwefelsäure kann aus der sehr stark verdünnten und mit nur einer geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung der Substanz vermittelst Chlorbaryum abgeschieden werden. Man mufs sich aber hüten, die Auflösung längere Zeit zu kochen und eine gröfsere Mengs Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, weil dann die Unterschwefelsäure theilweise zersetzt wird unter Bildung von Schwefelsäure. Die filtrirte Lösung kann man mit kohlensaurem Kali-Natron versetzen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, dann eindampfen und in der concentrirten Lösung die Unterschwefelsäure oxydiren. Besser ist es aber in den meisten Fällen, eine besondere Portion der Substanz unmittelbar zu oxydiren und den Gesammtgehalt an Schwefel zu bestimmen.

Sind beide Säuren im freien Zustand in einer Flüssigkeit und ist keine andere Säure vorhanden, so kann man in einer Portion den Säuregehalt maafsanalytisch durch Natronlösung feststellen (S. 493).

Bestimmung der unterschweflichten Säure und der Salze derselben. — Die unterschweflichtsauren Salze können, wie die unterschwefelsauren Salze, durch rauchende Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali mit Chlorwasserstoffsäure unter gehöriger Vorsicht oxydirt werden. Es kann sich hierbei, wie bei der Oxydation der Schwefelmetalle, etwas Schwefel ausscheiden, wenn man nicht rauchende Salpetersäure anwendet. — Am besten gelingt die Oxydation der unterschweflichtsauren Salze, wenn man die verdünnte Auflösung mit Chlorwasser vermischt, bis sie darnach riecht. Das Zusetzen von Chlorwasser mufs schnell hintereinander geschehen, damit die zuerst frei werdende unterschweflichte Säure nicht Zeit hat, sich unter Abscheidung von Schwefel zu zersetzen. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der unterschweflichten Säure läfst sich die Oxydation derselben in Auflösungen nicht gut durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch Einleiten von Chlorgas bewirken.

Die Oxydation eines unterschweflichtsauren Salzes vermittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali, gemengt mit kohlensaurem Alkali, auszuführen, ist nicht zu empfehlen, da die unterschweflichtsauren Salze sehr leicht durch erhöhte Temperatur zersetzt werden, und beim Schmelzen leicht etwas schweflichte Säure entweichen kann, wenn nicht grofse Vorsicht angewandt wird.

Die unterschweflichte Säure läfst sich auch auf folgende Weise bestimmen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einem Ueberschufs einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, und erwärmt darauf das Ganze. Das unterschweflichtsaure Silberoxyd wird dadurch zersetzt; es zer-

Digitized by Google

fällt in Schwefelsäure und Schwefelsilber. Man filtrirt dasselbe, und wäscht es gut aus, was am besten mit heifsem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. Man kann nun sowohl aus der Menge des entstandenen Schwefelsilbers, als auch aus der der gebildeten Schwefelsäure die Menge der unterschweflichten Säure berechnen.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, dafs die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds verdünnt angewandt werde, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden mufs. Es würde sonst der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so ist das entstehende Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt; es ist dann also eine gröfsere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschufs vorhanden sein mufs. Nach beendeter Zersetzung kann dann das Chlorsilber vom Schwefelsilber durch Ammoniak getrennt werden.

Man kann die unterschweflichte Säure in den Lösungen ihrer Salze sehr gut auf eine ähnliche Weise wie die schweflichte Säure maafsanalytisch vermittelst einer Jodlösung von bestimmter Stärke bestimmen. Das Verfahren ist später beim Chlor ausführlich beschrieben.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Auflösung, welche diese Salze enthält, versetzt man mit einer sehr stark ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs. Es wird dadurch das aufgelöste Schwefelmetall zersetzt, während die unterschweflichte Säure in der Auflösung unzersetzt bleibt. Oxydirt man den ausgewaschenen Niederschlag durch rauchende Salpetersäure und bestimmt dann die Menge des Silbers und der Schwefelsäure (S. 477), so läfst sich die Menge und die Zusammensetzung des vorhanden gewesenen Schwefelmetalls berechnen. Macht man die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung durch Salpetersäure sehr schwach sauer, so wird, wenn hinreichend salpetersaures Silberoxyd vorhanden ist, auch alle unterschweflichte Säure, wie oben angegeben ist, beim Kochen zersetzt. Man kann auch die ursprüngliche Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzen, und einige Zeit bis 70° erwärmen, um mit dem Schwefelmetall gleichzeitig das unterschweflichtsaure Salz zu zersetzen. In der filtrirten Lösung mufs dann die Schwefelsäure, nach der Entfernung des überschüssigen Silberoxyds und der Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, bestimmt werden, um daraus die Menge der unterschweflichten Säure zu berechnen. Wird das durch dieselbe gebildete Schwefelsilber abgezogen von der Menge Schwefel und Silber, welche in

Digitized by Google

dem durch salpetersaures Silberoxyd entstandenen Niederschlag enthalten ist, so giebt der Rest die Menge und die Zusammensetzung des Schwefelmetalls. Auf diese Weise kann nur bei Abwesenheit von Schwefelsäure ein richtiges Resultat erhalten werden. — Man kann zwar auch das Schwefelmetall durch die Auflösung eines neutralen Zinkoxydsalzes oder durch kohlensaures Cadmiumoxyd zersetzen, die unterschweflichte Säure zerfällt dadurch nicht, doch ist dies Verfahren weniger zweckmäfsig, als das beschriebene.

Da die unterschweflichtsauren Alkalien in Alkohol fast unlöslich sind, die Schwefelmetalle der Alkalien aber löslich, so trennt man sie, wenn sie im festen Zustande oder in einer sehr concentrirten wässerigen Auflösung vorhanden sind, durch diesen auf ähnliche Weise, wie schwefelsaure Salze von alkalischen Schwefelmetallen (S. 494). Das unterschweflichtsaure Salz bleibt in starkem Alkohol entweder als feine Krystallnadeln, oder als eine ölähnliche wässerige Auflösung ungelöst zurück. Man trennt es von der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalls und wäscht es mit starkem Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalls auf die Weise, wie es S. 474 gezeigt worden ist. Das unterschweflichtsaure Salz wird nach einer der S. 503 erörterten Methoden bestimmt. — Enthält die Substanz noch eingemengtes kohlensaures Alkali, so bleibt dies mit dem unterschweflichtsauren Salze im Alkohol ungelöst zurück, während, wenn überschüssiges Kali- und Natronhydrat zugegen ist, dies vom Alkohol aufgelöst wird.

Trennung der schwefelsauren von den unterschweflichtsauren Salzen. — Die Trennung derselben läfst sich wegen der Schwerlöslichkeit der unterschweflichtsauren Baryterde nicht unmittelbar durch Chlorbaryum ausführen. Man bestimmt in der Lösung die unterschweflichte Säure maafsanalytisch durch eine Lösung von Jod in Jodkalium, ohne jedoch Stärkekleister hinzuzufügen, und fällt dann aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, wodurch die entstandene Tetrathionsäure nicht gefällt wird. Es geht auch an, in einer Portion die unterschweflichte Säure durch salpetersaures Silberoxyd zu bestimmen, und in einer andern Portion sämmtlichen Schwefel nach Oxydation vermittelst Chlorwasser.

Bestimmung der Pentathionsäure, der Tetrathionsäure und der Trithionsäure, so wie auch der unterschweflichten Säure. — Um die Zusammensetzung dieser Säuren in ihren Salzen zu finden, mufs man in einem Theile der zu untersuchenden festen Verbindung die Menge der feuerbeständigen Base, so wie auch die Menge der Schwefelsäure bestimmen, welche aus der Säure im Salze vermittelst Oxydation entsteht. Hat man gröfsere Quantitäten der Verbindungen, so kann man in einem Theile derselben die Menge

der Base, namentlich wenn dieselbe ein Alkali ist, auf die Weise finden, dafs man das Salz oxydirt, und die oxydirte Masse durch kohlensaures Ammoniak in neutrales schwefelsaures Alkali verwandelt. In einem anderen Theile des Salzes bestimmt man durch Oxydation mit Chlorwasser die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und erfährt dadurch die des Schwefels in der im Salze enthaltenen Säure. — Man kann auch, wenn man keine reichliche Quantität des Salzes zur Verfügung hat, beide Bestimmungen, die der Base und die des Schwefels aus der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure, mit einer und derselben Quantität des Salzes vornehmen.

In einem anderen Theile des Salzes mufs man die Menge des Sauerstoffs bestimmen, die mit dem Schwefel in der Säure verbunden ist. Dies geschieht nach verschiedenen Methoden. Man kann, nach dem Vorschlag von Langlois, die Säure des Schwefels durch Chlorgas in Schwefelsäure verwandeln und die Menge des Chlors bestimmen, die dazu erforderlich war und in Chlorwasserstoffsäure übergeführt ist. Diese ist ein Aequivalent des Sauerstoffs, den die Säure aufgenommen hat, um in Schwefelsäure verwandelt zu werden. Die Oxydation vermittelst Chlor führt man auf folgende Weise aus. Man sättigt Wasser in einer mit schwarzem Papier überzogenen Flasche mit gewaschenem (um Chlorwasserstoff zu entfernen) Chlorgas, und fügt dann die zu oxydirende aufgelöste Substanz unter Umschütteln hinzu. Es ist nothwendig, so viel Chlorwasser anzuwenden, dafs das in demselben enthaltene Chlor mehr als hinreichend ist, um eine vollständige Oxydation des Schwefels zu bewirken. Nach einiger Zeit entfernt man das überschüssige Chlorgas durch Schütteln der Lösung mit reinem metallischen Quecksilber, wodurch sich Quecksilberchlorür bildet. In der filtrirten Lösung bestimmt man die Chlorwasserstoffsäure, und kann auch noch, nach Entfernung des Silberoxyds und der Salpetersäure, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure abscheiden.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in diesen Säuren hat Kefsler eine andere Methode vorgeschlagen, die im Wesentlichen mit der übereinstimmt, die oben S. 503 bei der Bestimmung der unterschweflichtsauren Salze erörtert ist. Sie ist anwendbar bei der Pentathion-, Tetrathion- und Trithionsäure und deren Salzen, mit Ausnahme der Salze von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und ist auch, mit einigen Abänderungen, bei den unterschweflichtsauren Salzen anzuwenden.

Diese Methode gründet sich auf der Eigenschaft dieser Säuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Silbers, Quecksilbers und des Kupfers so zerlegt zu werden, dafs weder schweflichte Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der

Digitized by Google

Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure, und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von Metall und von Schwefel, so hat man alle Bedingungen zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs in der zu untersuchenden Säure des Schwefels. Man kann annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich mit dem Metall verbunden war, sei dazu verwandt worden, einen Theil der Säure des Schwefels in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur die dem gefundenen Metall aequivalente Menge von Sauerstoff von dem Sauerstoff der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff in der untersuchten Säure des Schwefels zu finden.

Von den Oxydsalzen, oder den entsprechenden Chlorverbindungen der drei oben genannten Metalle können die des Kupfers, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelkupfers, keine genauen Resultate geben; die des Quecksilbers haben aber sämmtlich die Eigenschaft, sich mit dem niedergeschlagenen Schwefelquecksilber zu verbinden, aufser Quecksilbercyanid, welches keine Verbindung mit Schwefelquecksilber eingeht. Kefsler hat bei seinen Untersuchungen dieses Salz gewählt, und nicht Silberoxydsalze, obgleich auch diese vollständig dem Zwecke entsprechen.

Die Pentathion-, Tetrathion- und Trithionsäure und ihre Salze zerlegen sich schnell und vollständig, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidauflösung so lange kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz, und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es entweicht dabei Cyanwasserstoff, aber so genanntes Schwefelcyan bildet sich nie. Die unterschweflichtsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Quecksilbercyanid nur höchst langsam und unvollständig zerlegen. Man bewirkt jedoch auch bei diesen eine vollständige Zersetzung, und zwar in gleiche Aequivalente Schwefelsäure und Schwefelquecksilber, wenn man auf folgende Weise verfährt: Man setzt zu der mit einer Auflösung von Quecksilbercyanid vermischten Lösung des unterschweflichtsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht; darauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, läfst erkalten, setzt wieder einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht abermals und fährt auf diese Weise so lange fort, als beim Hinzufügen von neuer Salpetersäure noch ein gelber Niederschlag entsteht. Nimmt man Essigsäure statt der Salpetersäure, so erhält man, auch bei einem grofsen Ueberschufs derselben, ungefähr 4 Procent zu viel Schwefelquecksilber, und 2 Procent zu wenig von der schwefelsauren Baryterde; setzt man die Salpetersäure nicht tropfenweise, sondern in

gröfserer Menge auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsaure Baryterde.

Da bei mehreren Säuren des Schwefels, bei der Tetrathion- und bei der Pentathionsäure, der durch Kochen mit Quecksilbercyanidauflösung erhaltene schwarze Niederschlag freien Schwefel enthält, so mufs in diesem Niederschlage die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmt werden. Er wird zu diesem Zwecke auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und bei gelinder Wärme (S. 454) so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verliert; dann übergiefst man ihn mit dem Filtrum mit rauchender Salpetersäure, und erwärmt ihn damit bis das Filtrum verschwunden ist; darauf fügt man tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzu bis zur Auflösung des Schwefelquecksilbers, oxydirt etwa ungelösten Schwefel durch rauchende Salpetersäure, und entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen. In der Lösung bestimmt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 456). Das Quecksilber kann man in der filtrirten Lösung nicht bestimmen, weil sich beim Eindampfen etwas Quecksilberchlorid verflüchtigt. Die aus der schwefelsauren Baryterde berechnete Schwefelmenge, abgezogen von dem Gewichte des schwarzen Niederschlags, giebt die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers. — Man kann auch das Schwefelquecksilber auf einem nicht gewogenen Filtrum sammeln, es auf die S. 184 angegebene Weise durch Chlorgas mit Hülfe von Kalihydrat oxydiren, darauf vermittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure, und sodann durch phosphorichte Säure das Quecksilber als Chlorür fällen.

Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels müssen sich verhalten bei der Trithionsäure wie 2 : 1, bei der Tetrathionsäure wie 2 : 2, bei der Pentathionsäure wie 2 : 3. Die Menge des in der Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffs mufs bei den Analysen dieser drei Säuren des Schwefels sechs mal so grofs sein, als die Menge des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs. Es entstehen immer 2 Atome Schwefelsäure, 1 Atom Schwefelquecksilber und der etwa noch übrige Schwefel hat sich, ohne weiter zerlegend einzuwirken, als solcher mit dem Schwefelquecksilber gemengt, ausgeschieden.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Man ist zwar im Stande, wenn zwei Säuren des Schwefels zusammen vorkommen, dieselben mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen; ist aber eine gröfsere Anzahl derselben in einer Flüssigkeit enthalten, so sind die Schwierigkeiten der Bestimmung gröfser. Fordos und Gélis haben einen Gang der Untersuchung angegeben, wenn in einer Flüssigkeit ein schwefelsaures, ein schweflichtsaures, ein unterschwefel-

Digitized by Google

saures, ein unterschweflichtsaures und ein tetrathionsaures Salz, oder statt dessen ein trithionsaures Salz enthalten sind. Sie gründen die Untersuchung besonders auf die verschiedene Einwirkung des Chlors und des Jods auf diese Säuren. Chlor oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur sämmtliche Säuren des Schwefels mit Ausnahme der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure. Jod führt die schweflichte Säure in Schwefelsäure über, die unterschweflichte Säure in Tetrathionsäure, wirkt aber auf Trithionsäure, Tetrathionsäure und Unterschwefelsäure nicht ein.

Hat man also eine Auflösung von den genannten Salzen, so mufs man dieselbe in vier Theile theilen.

In dem ersten Theile bestimmt man die Menge der Schwefelsäure. Zu dem Ende setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu, sammelt den Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht denselben möglichst beim Ausschlufs der Luft zuerst mit vielem kochenden Wasser, um die gefällte sehr schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde aufzulösen, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um die schweflichtsaure Baryterde zu zersetzen. Dann wäscht man wieder mit Wasser und bestimmt die Menge der schwefelsauren Baryterde.

Den zweiten Theil behandelt man mit Jod, nachdem man vorher saures kohlensaures Natron zu der Auflösung gesetzt hat. Man verfährt dabei auf die Weise, wie es oben S. 500 gezeigt worden ist, um vermittelst des Jods die schweflichte Säure zu bestimmen. Man bemerkt genau die Menge des Jods; darauf bestimmt man wiederum vermittelst Chlorbaryums die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefelsäure. Von dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird das bei der Untersuchung des ersten Theils gewonnene abgezogen. Die in diesem Reste enthaltene Schwefelsäure ist aus der vorhanden gewesenen schweflichten Säure gebildet worden. Die Menge des verbrauchten Jods, wenn man sie mit der Quantität Schwefelsäure vergleicht, weist dann durch eine leichte Berechnung nach, wie viel schweflichte und wie viel unterschweflichte Säure vorhanden gewesen ist.

Der dritte Theil dient zur Bestimmung der Tetrathionsäure. Man vermischt denselben mit einem Ueberschufs von frisch bereitetem Chlorwasser (S. 503), und fällt dann durch Chlorbaryum, wobei das S. 503 Angeführte zu beachten ist. Die schwefelsaure Baryterde enthält den Schwefel des schwefelsauren, des schweflichtsauren, des unterschweflichtsauren und des tetrathionsauren Salzes, und da die Mengen der erstern Salze schon bestimmt sind, so läfst sich die des letzten berechnen.

Im Fall die Flüssigkeit Trithionsäure statt der Tetrathionsäure enthält, so hat man auf keine Weise nöthig, etwas an dieser Operation zu ändern. Es bleibt aber immer die Unsicherheit, ob die Flüssigkeit die eine oder die andere von diesen beiden Säuren enthält, weil durch die Untersuchung wohl der Schwefel gefunden wird, der in den Säuren enthalten ist, aber nicht, wie viel Sauerstoff damit verbunden gewesen ist.

Der vierte Theil endlich wird zur Bestimmung der Unterschwefelsäure benutzt. Man sieht ein, dafs, um die Menge dieser Säure zu finden, man nur nöthig hat, das Gesammtgewicht des Schwefels kennen zu lernen, da, wenn man von demselben das der übrigen schon bestimmten Säuren des Schwefels abrechnet, das was übrig bleibt, nur der Unterschwefelsäure angehören kann. Man setzt zu diesem vierten Theile Kali- oder Natronhydrat, dampft das Ganze ab, oxydirt mit rauchender Salpetersäure, dampft mit Chlorwasserstoffsäure ein, und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Die Bestimmung verschiedener Schwefelverbindungen neben einander ist auszuführen bei der Untersuchung der Rohlauge der Sodafabriken. Diese Rohlauge, wie sie unmittelbar durch Auslaugen zur Trennung vom Calciumoxysulfuret erhalten wird, enthält aufser kohlensaurem Natron, welches den Hauptbestandtheil darin ausmacht, und Natronhydrat, noch schwefelsaures Natron, schweflichtsaures Natron, unterschweflichtsaures Natron und Schwefelnatrium; ferner ist darin gewöhnlich noch enthalten Chlornatrium, Cyannatrium, kieselsaures Natron, so wie Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia. Man kann zur Untersuchung folgenden Weg einschlagen.

Zur Bestimmung des Schwefelnatriums versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Ammoniak und fügt von dieser Flüssigkeit so viel zu einer bestimmten Menge der Rohlauge, dafs durch weitern Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Derselbe besteht bei dem grofsen Ueberschufs von Ammoniak nur aus Schwefelsilber gemengt mit Schwefel, wenn das Schwefelnatrium einen Ueberschufs von Schwefel enthält. Wegen der Gegenwart der schweflichten Säure mufs man vermeiden, die Flüssigkeit zu erhitzen, es könnte sich sonst etwas metallisches Silber abscheiden. In dem Niederschlag bestimmt man die Menge des Silbers und des Schwefels auf die S. 477 angegebene Weise.

Zu einer zweiten bestimmten Menge der Rohlauge setzt man salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs, wodurch ein bedeutender Niederschlag entsteht, und läfst die Lösung an einem mäfsig erwärmten dunkeln Orte 12 bis 24 Stunden stehen, damit das unterschweflichtsaure Silberoxyd vollständig unter Bildung von Schwefelsilber

Digitized by Google

zersetzt wird. Dann fügt man Ammoniak in Ueberschufs hinzu, um die unlöslichen und schwerlöslichen Silberverbindungen bis auf das Schwefelsilber aufzulösen, filtrirt dasselbe, wäscht es aus und bestimmt in demselben das Silber oder sicherer den Schwefel. Aus der Differenz zwischen der in dem zweiten und ersten Versuch gefundenen Menge Schwefel wird die der unterschweflichten Säure berechnet.

Um die schweflichte Säure zu bestimmen, setzt man zu einer dritten Portion der Rohlauge eine gröfsere Menge Wasser, welches durch Kochen von der absorbirten Luft befreit und darauf mit Kohlensäuregas gesättigt ist, läfst dann so lange von einer titrirten Lösung von Jod in Jodkalium zufliefsen, bis die Lösung schwach gelb ist, macht sie darauf durch Chlorwasserstoffsäure sauer, läfst eine titrirte Lösung von unterschweflichtsaurem Natron zufliefsen bis zur Entfärbung, fügt Stärkekleister hinzu und wieder Jodlösung bis zur Bläuung. Zieht man von der verbrauchten Menge Jodlösung ab die Mengen, welche entsprechen dem hinzugefügten unterschweflichtsauren Natron, dem gefundenen unterschweflichtsauren Natron und dem gefundenen Schwefelnatrium (dieses ist durch das Jod unter Abscheidung des Schwefels in Jodnatrium übergeführt), so bleibt übrig die Menge Jod, welche zur Oxydation der vorhandenen schweflichten Säure verbraucht ist. — Das kohlensäurehaltige Wasser wird zugesetzt, um zu verhindern, dafs durch Jod in der alkalischen Lösung etwas Schwefel des Schwefelnatriums oxydirt wird, und das spätere Zufügen von Chlorwasserstoffsäure ist nothwendig, um das von etwa vorhandenem Cyannatrium verbrauchte Jod wieder frei zu machen. Man darf die Chlorwasserstoffsäure nicht gleich anfangs zusetzen, weil sich dann Schwefelwasserstoff und schweflichte Säure gegenseitig zersetzen würden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure macht man einen vierten Theil der Rohlauge in einem langhalsigen Kolben durch Chlorwasserstoffsäure sauer, kocht, bis weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff noch nach schweflichter Säure mehr zu bemerken ist, dampft die Lösung auf einem Wasserbade bis zur Trocknifs ab, um vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, erwärmt den Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure, fügt Wasser hinzu, filtrirt und fällt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Durch das Kochen mit Chlorwasserstoffsäure werden Schwefelnatrium, schweflichtsaures und unterschweflichtsaures Natron zersetzt, wobei sich Schwefel abscheidet.

Zur Controle bestimmt man in einem fünften Theile der Rohlauge den ganzen Schwefelgehalt. Die Oxydation der Schwefelverbindungen geschieht am bequemsten auf die Weise, dafs man die Rohlauge unter Umrühren in einen Ueberschufs von frisch bereitetem

Digitized by Google

Chlorwasser, welches man vorher mit etwas Chlorwasserstoffsäure vermischt hat, eingiefst.

LIII. Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Bleioxyd. — Die Bestimmung der Phosphorsäure ist oft mit Schwierigkeiten verknüpft. Man mufs dabei mehr, als bei der Bestimmung anderer Substanzen, das Verfahren modificiren je nach der Natur der Basen, welche mit der Phosphorsäure verbunden sind.

Die Phosphorsäure kann durch Bleioxyd auf dieselbe Weise, wie dies bei der Arseniksäure gezeigt worden ist (S. 387), quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die aufser ihr nur noch Salpetersäure enthält. — Diese Bestimmung der Phosphorsäure giebt sehr genaue Resultate, und sie hat noch den grofsen Vortheil, dafs die Phosphorsäure von jeder Modification dadurch richtig bestimmt wird; dagegen erfordert sie aber, dafs in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durch Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt werden kann.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Abscheidung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Diese Methode läfst sich anwenden, wenn in der Flüssigkeit neben der Phosphorsäure keine Basen enthalten sind, die aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak als phosphorsaure Salze gefällt werden, wie z. B. alkalische Erden und manche Metalloxyde, und wenn aufser Phosphorsäure keine Säure vorhanden ist, die bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak durch Magnesia gefällt wird, wie z. B. Arseniksäure.

Bei der Ausführung der Methode ist Folgendes zu beachten: In reinem Wasser ist die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nicht unbedeutend löslich; durch Zusatz von Ammoniak verringert sich aber die Löslichkeit bedeutend, und Wasser, welches $3\frac{5}{6}$ Ammoniakgas enthält, löst nur Spuren des Salzes. Wird dieses verdünnte Ammoniak noch mit $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol vermischt, so wird dadurch die Löslichkeit noch auf weniger als die Hälfte reducirt. Durch vorhandene Ammoniaksalze wird die Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vergröfsert, diese Vergröfserung der Löslichkeit wird aber durch Magnesiasalze, auch wenn sie in nur geringer Menge in der Flüssigkeit enthalten sind, vollständig wieder aufgehoben. Die Abscheidung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia aus einer Lösung erfolgt nicht plötzlich, sondern allmälig, und zwar um so langsamer, je weniger freies Ammoniak und Magnesiasalze, und je mehr andere Salze in der Flüssigkeit vorhanden sind. Zusatz von Alkohol befördert die Abscheidung. — Wird Phosphorsäure durch eine Mag-

nesialösung gefällt, so ist der Niederschlag nur dann reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, wenn er entsteht in einer Lösung, die keine gröfseren Mengen von Schwefelsäure oder Kali enthält. Bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn z. B. die Fällung durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium geschieht, enthält er schwefelsaure Magnesia und auch schwefelsaure Alkalien, falls diese vorhanden sind; er wiegt nach dem Glühen wenigstens $1\frac{1}{2}$ Procent zu viel. Enthält die Lösung Kali, so ist in dem Niederschlag ein Theil des Ammoniums durch Kalium ersetzt, und zwar ein um so gröfserer Theil (bis etwa zur Hälfte), je mehr Kalium und je weniger Ammonium in der Lösung vorhanden ist.

Die Fällung der Phosphorsäure wird demnach zweckmäfsig auf folgende Weise ausgeführt. Man macht die Lösung, aus welcher die Phosphorsäure abgeschieden werden soll, falls sie alkalisch ist durch feuerbeständige Alkalien, vermittelst Chlorwasserstoffsäure (oder Salpetersäure) sauer und versetzt sie dann mit Ammoniak in geringem Ueberschufs. Es darf dadurch kein Niederschlag entstehen, es müfste denn in der Lösung schon Magnesia enthalten sein. Zu dieser ammoniakalischen Flüssigkeit setzt man darauf in mäfsigem Ueberschufs eine Lösung von Chlormagnesium, die mit so viel Chlorammonium vermischt ist, dafs beim Erwärmen mit dem halben Volum Ammoniak keine Trübung entsteht. Wenn sich nach einigen Minuten der gröfste Theil des Niederschlags gebildet hat, setzt man noch etwa $\frac{1}{3}$ Volumen Ammoniak hinzu und läfst das Ganze ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt es 2 Stunden lang bis etwa 40°, bevor man filtrirt. Der Niederschlag wird so lange mit einem Gemisch von etwa 3 Theilen Wasser und 1 Theil 10procentigem Ammoniak ausgewaschen, bis die filtrirte Flüssigkeit keine Spur Chlor mehr enthält; auch wenn man zum Auswaschen 400 CC. gebrauchen sollte, so wird dadurch noch nicht 1 Milligramm des Salzes aufgelöst. Setzt man dem verdünnten Ammoniak noch $\frac{1}{4}$ Volum Alkohol zu, so wird der Verlust durch das Auswaschen verschwindend klein. Enthielt die Lösung gröfsere Mengen von Schwefelsäure oder von Kali, so wäscht man den Niederschlag nur wenig aus, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt nochmals nach Zusatz von einer geringen Menge der Magnesialösung durch Ammoniak. Die auf die angegebene Weise erhaltenen Resultate sind sehr genau.

Statt des Ammoniaks darf kein kohlensaures Ammoniak angewandt werden, schon weil sich dadurch kohlensaure Ammoniak-Magnesia bildet, die oft die Wände des Glases überzieht und sternförmige Krystallgruppen bildet.

Wenn es sich um die Bestimmung sehr geringer Mengen von Phosphorsäure in grofsen Mengen von Kali-, Natron- oder Ammoniak-

Digitized by Google

salzen handelt, so setzt man zu der nicht zu concentrirten Lösung eine gröfsere Menge der Magnesialösung (etwa 0,5 Grm. Magnesia enthaltend) ½ Volum Ammoniak und ⅓ Volum Alkohol, und läfst das Ganze mehrere Tage unter einer Glocke stehen. Nach dem Filtriren kann man in vielen Fällen durch Lösen des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure und durch nochmaliges Fällen reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten.

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, wodurch er sich in (pyro-) phosphorsaure Magnesia verwandelt, aus welcher man den Gehalt an Phosphorsäure berechnet. Das Glühen mufs mit einiger Vorsicht geschehen. Man mufs anfangs nur eine gelinde Hitze bis zur Austreibung des Ammoniaks geben, und dann erst nach und nach stark glühen. Wird gleich anfangs eine starke Glühhitze angewandt, so sintert die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia stark zusammen, wird oft grau und selbst oft schwärzlich gefärbt, und läfst sich dann durch langes Glühen beim vollständigen Zutritt der Luft nicht oder sehr schwer weifs brennen. Es rührt dies davon her, dafs wenn in der gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia kleine Theile des Filtrums oder sonst kohlenstoffhaltige Substanzen enthalten waren, diese verkohlt werden, ehe das Ammoniak aus dem Salze entweicht. Hat man aber anfangs gelinde erhitzt, so entweicht das Ammoniak, ehe die organischen Substanzen sich verkohlen, und geschieht dies nach der Verflüchtigung des Ammoniaks, so verbrennt die Kohle derselben leicht beim Zutritt der Luft. Eine grau gefärbte pyrophosphorsaure Magnesia kann man dadurch weifs erhalten, dafs man sie mit etwas Salpetersäure befeuchtet, trocknet und dann eine kurze Zeit mit aufgelegtem Deckel glüht. Das Verschwinden der grauen Färbung ist nur von einer meist unbedeutenden Gewichtsverminderung begleitet. Das Glühen der reinen pyrophosphorsauren Magnesia kann zwar in einem Platintiegel geschehen; doch ist anzurathen, den Niederschlag in einem Porcellantiegel zu glühen, weil ein Platintiegel dabei angegriffen werden kann.

Bei dieser Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist zu bemerken, dafs nur die Modification der ᶜPhosphorsäure, welche freilich am häufigsten bei Untersuchungen vorkommt, auf diese Weise vollkommen gefällt werden kann. Die anderen Modificationen der Säure müssen, wenn sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden sollen, erst vollständig in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden.

Dies kann nach zwei Methoden geschehen. Man mufs entweder die trockene Verbindung, welche ᵃ oder ᵇPhosphorsäure enthält, mit der vier- bis sechsfachen Menge kohlensauren Natrons schmelzen, oder

man behandelt die zu untersuchende Verbindung längere Zeit mit einer starken Säure in der Wärme.

Was die erstere Methode betrifft, so gelingt sie besonders nur bei den Verbindungen der anderen Modificationen der Phosphorsäure mit den Alkalien und mit solchen Metalloxyden, die durch das Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig von der Phosphorsäure getrennt werden. Sie gelingt aber nicht bei den Verbindungen der [a] und [b]Phosphorsäure mit alkalischen Erden, indem bei diesen nur eine theilweise Zerlegung durch das kohlensaure Alkali stattfindet. Am unvollständigsten ist die Zerlegung bei der [b]phosphorsauren Kalkerde, welche bei Rothgluth mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden kann, ohne dafs Kohlensäure ausgetrieben wird, etwas mehr wird die Verbindung mit Strontianerde, noch mehr die mit Baryterde, und am besten die mit Magnesia zersetzt.

Aber auch die gänzliche Umwandlung der pyrophosphorsauren Magnesia in [c]phosphorsaure gelingt nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron über gewöhnlichen Gas- oder Spirituslampen; es ist zur gänzlichen Zersetzung des Salzes eine höhere Temperatur nöthig. Wenn man indessen statt des kohlensauren Natrons kohlensaures Kali-Natron anwendet, so kann man durch Schmelzen über der Lampe eine vollkommene Umwandlung bewirken (Weber).

Es mufs noch bemerkt werden, dafs wenn die Umwandlung von solchen metaphosphorsauren und pyrophosphorsauren Salzen, die sich durch kohlensaures Natron leicht vollkommen zersetzen lassen, in phosphorsaure bewirkt werden soll, in jedem Fall eine vollkommene Schmelzung stattfinden mufs. Denn man kann eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse stark, nur nicht bis zum vollkommenen Schmelzen erhitzen, ohne dafs eine Umwandlung in phosphorsaures Natron erfolgt.

Was die zweite Methode der Umwandlung der meta- und pyrophosphorsauren Salze in phosphorsaure betrifft, nämlich die durch Säuren, so wird durch sie die Umwandlung nicht so vollkommen bewirkt, wie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Wenn auch durch Erhitzen mit einem Ueberschufs von starker Schwefelsäure die Umwandlung eher vollständig geschieht, als bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, so ist es doch aus dem S. 513 angeführten Grunde nicht zweckmäfsig, Schwefelsäure zu wählen. Erhitzt man die Auflösung des pyrophosphorsauren Salzes in einem grofsen Ueberschufs von nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Kochen, und fällt dann aus der Auflösung auf die S. 513 angegebene Weise, namentlich mit einem Ueberschufs der Magnesialösung, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, so

bleibt keine Phosphorsäure aufgelöst, wenn auch in dem Niederschlage eine kleine Menge pyrophosphorsaure Magnesia enthalten sein kann. Behandelt man reine pyrophosphorsaure Magnesia auf diese Weise, so erhält man genau die angewandte Menge wieder.

Bestimmung der Phosphorsäure als dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd. — Das dreibasische phosphorsaure Silberoxyd ist in reinem Wasser fast unlöslich, und nur wenig mehr löslich in den neutralen Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem oder essigsaurem Natron oder Kali; dagegen ist es in Salpetersäure oder Ammoniak leicht löslich, und in Wasser, welches Ammoniaksalze, z. B. salpetersaures Ammoniak, enthält, wie auch in verdünnter Essigsäure, nicht schwer löslich. Es zeichnet sich dadurch aus, dafs es sich auch bei Gegenwart anderer Salze rein ausscheidet und, wie Silbersalze überhaupt, durch Waschen mit wenigem Wasser schnell von löslichen Salzen befreit werden kann. Bei Abwesenheit von reducirenden Substanzen kann es bis zum Glühen erhitzt werden, ohne dafs sich etwas verflüchtigt. Wegen dieser Eigenschaften ist die Ueberführung der Phosphorsäure in dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd in manchen Fällen sehr geeignet zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien und andern starken Basen. Zur Abscheidung geringer Mengen von Phosphorsäure bei Gegenwart einer grofsen Menge von Salzen ist das Verfahren aber nicht anzuwenden.

Die Ausführung geschieht auf folgende Weise: Man vermischt die concentrirte Lösung der Substanz in Wasser oder in einer eben ausreichenden Menge von Salpetersäure mit einer nicht verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs, und dampft, falls die Flüssigkeit jetzt Lackmuspapier röthet, auf einem Wasserbade wiederholt bis zur Trocknifs nach jedesmaligem Befeuchten mit etwas Wasser ab, um alle freie Säure vollständig zu verjagen, wobei man den Zutritt von Chlorwasserstoffsäuredämpfen, oder von Schwefelwasserstoff sorgfältig verhindert. Auch thut man gut, den Niederschlag jetzt, wie auch später, gegen das Licht etwas zu schützen. Die eingetrocknete Masse behandelt man mit wenigem Wasser, bringt das phosphorsaure Silberoxyd auf ein Filter und wäscht es mit kleinen Portionen Wasser aus, bis die filtrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure nur noch schwach opalisirend wird. Dann spritzt man den Niederschlag vom Filter in einen geräumigen gewogenen Porcellantiegel, dampft zur Trocknifs ein, wäscht das Filter mit einigen Tropfen erwärmter ganz verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser aus, dampft wieder ein bis zur vollständigen Trocknifs und erhitzt einige Minuten bis zum Glühen. Man erhält so, wenn man mit geringen Flüssigkeitsmengen arbeitet, genaue Resultate. Es darf aber keine schwache Base vorhanden sein, wie z. B. Thonerde, weil sich diese

Digitized by Google

nach dem Eindampfen mit Salpetersäure in Wasser nicht mehr vollständig auflösen.

Enthält die Auflösung neben Phosphorsäure Chlorwasserstoffsäure, so kann man diese entweder vor dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure entfernen, oder nach dem Zusatz desselben das in verdünnter Salpetersäure unlösliche Chlorsilber abfiltriren. Ist kohlensaures, salpetrichtsaures oder freies Alkali vorhanden, so macht man die Lösung zuerst durch Salpetersäure schwach sauer und verjagt, wenn nöthig, die Gase durch Eindampfen. Die Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniaksalzen bewirkt zwar nur einen kleinen Verlust an Phosphorsäure, doch ist es zweckmäſsig, dieselben vorher durch Eindampfen mit etwas Natronhydrat zu entfernen, was nothwendig ist, sobald die Menge der Ammoniaksalze beträchtlicher ist.

Will man das Eindampfen mit Salpetersäure vermeiden, so kann man nach dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd die Lösung mit Kalihydrat vorsichtig neutralisiren, bis eine geringe Ausscheidung von braunem Silberoxyd stattfindet und dann einige Tropfen Essigsäure hinzusetzen, so daſs eine ganz schwach saure Reaction eintritt. — Gefällte uud nicht geglühte phosphorsaure Salze, z. B. phosphorsaure Kalkerde oder phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, können auch, ohne daſs man sie vorher in Salpetersäure auflöst, durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vollständig zersetzt werden.

Auf dieselbe Weise, wie die ^{c}Phosphorsäure, läſst sich auch die ^{b}Phosphorsäure, wenigstens von den Alkalien, trennen, doch ist das ^{b}phosphorsaure Silberoxyd besonders in Salzlösungen mehr löslich, als das ^{c}phosphorsaure Silberoxyd. Die Abscheidung der ^{a}Phosphorsäure als ^{a}phosphorsaures Silberoxyd ist aber bei Gegenwart von Salzen zu unvollständig, als daſs man sie zu analytischen Zwecken benutzen könnte.

Ist man nicht sicher, daſs alle Phosphorsäure als ^{c}Phosphorsäure vorhanden ist, so ist es nothwendig, das geglühte und gewogene phosphorsaure Silberoxyd zu untersuchen. Man löst es in etwas Salpetersäure auf, wenn man sorgfältig gearbeitet hat, so erhält man eine fast klare Auflösung, bestimmt durch Fällen mit Chlorwasserstoffsäure die Menge des Silbers, und erfährt so die der Phosphorsäure aus dem Verlust. — Es ist die Analyse des phosphorsauren Silberoxyds ein gutes Mittel, um ^{b}Phosphorsäure neben ^{c}Phosphorsäure zu bestimmen, man muſs dann aber bei der Abscheidung des phosphorsauren Silberoxyds vermeiden, die Lösung sauer zu machen, oder doch die saure Reaction nur möglichst kurze Zeit bei niedriger Temperatur andauern lassen.

Digitized by Google

Abscheidung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniaks. — Diese Methode hat den Vortheil, dafs man die Phosphorsäure aus salpetersauren, chlorwasserstoffsauren und schwefelsauren Auflösungen abscheiden kann, wenn sie nicht nur mit Alkalien, sondern auch mit alkalischen Erden, mit andern Erden, auch mit Thonerde und mit Metalloxyden der verschiedensten Art verbunden ist. Aus einer Weinsteinsäure enthaltenden Lösung gelingt die Abscheidung jedoch weniger gut. Als Fällungsmittel wendet man eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure an, welche man sich dadurch bereitet, dafs man etwa 40 Grm. molybdänsaures Ammoniak (das käufliche Salz enthält 83$\frac{2}{9}$ Molybdänsäure) in 160 CC. 10procentige Ammoniakflüssigkeit und 240 CC. Wasser auflöst und diese kalte Lösung unter Umrühren in 600 CC. 20procentiger Salpetersäure giefst. Man erhält so eine fast klare Lösung, die zwar beim Erhitzen für sich noch getrübt wird, aber klar bleibt, wenn sie vorher mit etwa dem doppelten Volumen einer sauren Lösung vermischt wird. Von dieser Flüssigkeit fügt man so viel zu der salpetersauren Lösung des phosphorsauren Salzes, dafs die Menge der Molybdänsäure ungefähr das 40fache der Phosphorsäure beträgt, und erwärmt die Flüssigkeit mit dem entstandenen gelben Niederschlag mehrere Stunden bis etwa 60°. Um zu sehen, ob man eine hinreichende Menge Molybdänsäure-Lösung angewendet hat, vermischt man eine kleine Menge der klaren Flüssigkeit mit noch etwa $\frac{1}{4}$ Volum des Fällungsmittels und erwärmt einige Zeit, es darf sich dadurch kein gelber Niederschlag mehr abscheiden. Die in der Lösung enthaltene Phosphorsäure wird auf diese Weise vollständig abgeschieden, nur darf die ursprüngliche Lösung keine gar zu grofse Menge freier Säure enthalten, und nicht, bei Gegenwart einer grofsen Menge anderer Substanzen, gar zu concentrirt sein. Ist das letztere der Fall, so kann sich beim Verdünnen mit reinem Wasser noch eine geringe Menge des gelben phosphormolybdänsauren Ammoniaks abscheiden. Zum Auflösen des zu untersuchenden phosphorsauren Salzes wendet man statt Salpetersäure nur dann Chlorwasserstoffsäure an, wenn die Substanz, wie z. B. Eisenoxyd, sich weit leichter in derselben löst.

Der gelbe Niederschlag wird filtrirt und mit der Molybdänsäurelösung, verdünnt mit etwa dem 4fachen Volumen Wasser, oder auch mit einer kalten Lösung von salpetersaurem Ammoniak ausgewaschen, bis die in der Lösung vorhanden gewesenen Basen entfernt sind. In reinem Wasser oder in verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag nicht unlöslich. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in dem Niederschlag löst man ihn in verdünntem warmem Ammoniak auf und fällt dann mit Magnesialösung (S. 513). Ist der Niederschlag der phosphorsauren

Ammoniak-Magnesia sehr bedeutend, so thut man gut, ihn von einer geringen Menge darin enthaltener Molybdänsäure durch Auflösen und nochmaliges Fällen zu befreien, wobei man so verfährt, wie bei der Beseitigung mitgefällter Schwefelsäure (S. 513). — Es kann vorkommen, dafs der gelbe Niederschlag sich in dem verdünnten Ammoniak nicht vollständig auflöst, man behandelt dann den ausgewaschenen unlöslichen Rückstand mit etwas Salpetersäure und vermischt diese Lösung mit Molybdänsäurelösung, um etwa vorhandene Phosphorsäure abzuscheiden.

Diese Methode kann besonders mit Vortheil benutzt werden, wenn sehr kleine Mengen von Phosphorsäure abgeschieden und bestimmt werden sollen bei Gegenwart grofser Mengen von Basen, die von der Phosphorsäure auf andere Weise nur umständlich getrennt werden können, wie z. B. Thonerde. Ferner läfst sich durch reines molybdänsaures Ammoniak sehr gut die Phosphorsäure beseitigen, wenn deren Gegenwart die weitere Ausführung einer Analyse erschwert, wie z. B. bei Analysen von Silicaten. Man hat dann aus der Lösung den Ueberschufs von Molybdänsäure zu entfernen, was leicht durch Schwefelwasserstoff gelingt, wenn man so verfährt, dafs man einen Ueberschufs von starkem Schwefelwasserstoffwasser rasch erhitzt, die ebenfalls heifs gemachte Lösung, welche die Molybdänsäure enthält, unter Umrühren hinein giefst, und dann das Ganze noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang warm hält.

Es mufs noch bemerkt werden, dafs nur die Phosphorsäure auf die beschriebene Weise durch Molybdänsäure abgeschieden werden kann; man mufs daher die anderen beiden Modificationen in diese verwandeln. Dies geschieht indessen schon durch die längere Digestion mit dem Ueberschufs der Salpetersäure; man mufs dann das Digeriren, der Sicherheit wegen, längere Zeit fortsetzen. — Es ist ferner zu berücksichtigen, dafs auch Arseniksäure und selbst Kieselsäure mit Molybdänsäure und Ammoniak einen ähnlichen Niederschlag wie die Phosphorsäure geben können (Th. I. S. 685).

Bestimmung der Phosphorsäure durch Zinnoxyd. — Es ist von Reynoso vorgeschlagen worden, die phosphorsaure Verbindung, deren Phosphorsäure bestimmt werden soll, mit Salpetersäure im Ueberschufs und mit einer genau gewogenen Menge von reinem metallischem Zinn (Stanniol) zu behandeln, und das Ganze zu kochen. Wenn das Zinn vollständig oxydirt worden ist, so wird filtrirt, und der ausgewaschene Rückstand nach dem Trocknen geglüht. Wenn von dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxyds abgezogen wird, welche durch das angewandte Zinn erzeugt werde, so findet man die Menge der Phosphorsäure. In der salpetersauren Lösung sind die Basen enthalten, welche mit der Phosphorsäure verbunden waren.

Digitized by Google

Wenn man das phosphorsaure Zinkoxyd glüht, so mufs man darauf sehen, dafs während des Glühens der Luftzutritt gut statt finden kann, da es sich leicht durch kohlehaltige Gasarten etwas reducirt. Die Asche des Filtrums ist immer schwarz; sie mufs mit Salpetersäure befeuchtet, erhitzt und dann geglüht werden. Es ist auch anzurathen, das geglühte Zinnoxyd ebenfalls so zu behandeln.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs man eine bedeutende Menge von Zinn, etwa die achtfache Menge der Phosphorsäure anwenden mufs, um die Phosphorsäure aus der salpetersauren Lösung abzuscheiden. Dann ist ferner zu berücksichtigen, dafs das angewandte Zinn vollkommen rein sein mufs, da kleine Verunreinigungen desselben zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben können. Enthält ferner die zu untersuchende phosphorsaure Substanz Chlorverbindungen, so kann leicht etwas Zinnoxyd aufgelöst werden, was übrigens auch vorkommen kann bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure.

Reifsig hat diese Methode verbessert, und versucht, die an Zinnoxyd gebundene Phosphorsäure wieder abzuscheiden, um sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmen zu können.

Man löst zu dem Ende die Verbindung, deren Phosphorsäuregehalt man bestimmen will, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt die gehörige Menge von Stanniol hinzu und erwärmt mehrere Stunden hindurch, bis der Niederschlag sich klar abgesetzt hat. Man wäscht denselben am besten durch Decantiren aus, wobei man das Waschwasser durch ein Filtrum laufen läfst. Der Niederschlag wie auch der Inhalt des Filtrums wird darauf in eine Platinschale gespült, und einige Zeit mit einer kleinen Menge einer concentrirten Lösung von Kalihydrat digerirt, und durch Zusatz von heifsem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst; es geschieht dies besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat hinzugefügt hat. Das Filtrum wird mit Kalilösung befeuchtet, und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Diese Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, und nachdem man noch etwas gelbes Schwefelammonium hinzugefügt hat, übersättigt man die Lösung mit Essigsäure, so dafs sie nur schwach sauer reagirt. Weil das gefällte Schwefelzinn sich schlecht auswaschen läfst, schlägt Reifsig vor, die gefällte Lösung bis zu einem bestimmten Gewicht (oder Volumen) bis etwa 1000 Grm. zu verdünnen, nach 12 bis 16 Stunden die klare Flüssigkeit durch ein trocknes Filter zu filtriren, und von dem in einem trocknen Gefäfs aufgefangenen Filtrate ein bestimmtes Gewicht (oder Volumen) weiter zu untersuchen, indem man die Phosphorsäure vermittelst Magnesialösung abscheidet (S. 513).

Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranoxyd. — Es ist vorgeschlagen worden, die Phosphorsäure durch Uranoxyd als

Digitized by Google

phosphorsaures Ammoniak-Uranoxyd zu fällen, das in Essigsäure nicht löslich ist. Die Anwendung ist zuerst von Leconte empfohlen und von Arendt und Knop weiter eingeführt worden. Man stellt dazu eine essigsaure Uranoxydlösung dar, indem man eine Lösung des Uranoxyds in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak versetzt, bis sie schwach alkalisch reagirt, und dann den Niederschlag durch Zusatz von Essigsäure wieder auflöst. Mit dieser Lösung versetzt man die, welche Phosphorsäure enthält; sind in derselben unorganische Säuren enthalten (die Verbindung wird am besten in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst), so wird essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak hinzugefügt. Erhitzt man nun bis zum Kochen, so wird phosphorsaures Ammoniak-Uranoxyd gefällt, während die Basen, welche mit der Phosphorsäure verbunden waren, aufgelöst bleiben, wenigstens wenn dieselben von der Zusammensetzung RO sind. Der Niederschlag läfst sich schwer, fast nur durch Decantiren, auswaschen (wie fast alle Niederschläge, welche Uranoxyd enthalten), und dies ist bei der Anwendung dieser Methode ein unangenehmer Umstand, weshalb sie wenig angewandt wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch er unter Verlust von Ammoniak sich in die Verbindung $2U^2O^3 + PO^5$ verwandelt. Da aber durch die reducirenden Gase der Flamme ein kleiner Theil des Uranoxyds zu Oxydul reducirt werden kann, so mufs er nach dem Glühen mit etwas Salpetersäure betröpfelt, und wieder geglüht werden. Die Asche des Filtrums mufs ebenso behandelt werden.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd. — Die Phosphorsäure kann wie die Arseniksäure (S. 395) aus einer Auflösung, die überschüssiges Eisenoxyd enthält, durch Ammoniak vollständig abgeschieden werden. Da jedoch durch einen gröfsern Ueberschufs von Ammoniak dem basisch phosphorsauren Eisenoxyd Phosphorsäure entzogen werden kann, so wendet man zur Fällung statt Ammoniak besser kohlensaure Baryterde an, wie es v. Kobell zuerst angegeben hat (S. 397). Noch einfacher indessen kann man vermittelst einer salpetersauren Eisenoxydlösung oder einer Eisenchloridlösung von einem bekannten Eisengehalt die Bestimmung der Phosphorsäure ausführen, wenn man auf folgende Weise verfährt. Die Flüssigkeit, welche Phosphorsäure enthält, oder die Lösung der phosphorsauren Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure wird mit der Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung von einem genau bestimmten Eisengehalte versetzt. Man sättigt die freie Säure fast, aber nicht ganz vollständig, mit kohlensaurem Alkali oder mit Alkalihydrat, fügt dann essigsaures Natron in nicht zu geringer Menge hinzu und kocht. War die gehörige Menge von Eisenoxydlösung und von essigsaurem Natron hinzugefügt, so wird alle Phosphorsäure und

Digitized by Google

alles Eisenoxyd als basisch-phosphorsaures Eisenoxyd, gemengt mit basisch-essigsaurem Eisenoxyd gefällt, und die abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen farblos und enthält kein Eisenoxyd. Man filtrirt unmittelbar nach dem Kochen, wenn das Ganze noch sehr heifs ist, und wäscht mit kochendem Wasser, zu welchem man etwas essigsaures Ammoniak hinzugefügt hat, aus. Der getrocknete Niederschlag wird im Platintiegel geglüht, und sodann mit der Asche des Filtrums gemeinschaftlich mit Salpetersäure befeuchtet, gelinde erhitzt, bis die Säure fast ganz verjagt ist, und dann geglüht. Hat das Gewicht durch diese Operation zugenommen, so mufs sie wiederholt werden, bis dafs das Gewicht sich nicht weiter verändert. Zieht man von diesem Gewicht das des Eisenoxyds, das bekannt ist, ab, so erhält man das der Phosphorsäure. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dafs es schwierig ist, den Niederschlag ganz frei von Alkali zu erhalten, und dafs es defshalb meistens zu empfehlen ist, Ammoniak und essigsaures Ammoniak anzuwenden. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so mufs man den Niederschlag ja hinreichend glühen, um alle Schwefelsäure zu verjagen.

Wenn die Menge des Eisenoxyds zu klein gegen die der Phosphorsäure ist, oder wenn man zu wenig essigsaures Natron hinzugefügt hat, so bleibt oft etwas Eisenoxyd gelöst, und die abfiltrirte Flüssigkeit kann etwas bräunlich gefärbt sein. Eine zu grofse Menge von Eisenoxyd hat weiter keinen Nachtheil, als dafs die Masse des Niederschlags zu sehr vermehrt wird, wodurch das Auswaschen schwieriger wird. Jedenfalls mufs der Niederschlag so rothbraun aussehen, wie Eisenoxydhydrat allein.

Von den meisten Basen kann die Phosphorsäure auf diese Weise getrennt werden, da aufser dem phosphorsauren Eisenoxyd besonders nur die phosphorsaure Thonerde und das phosphorsaure Bleioxyd in Essigsäure unlöslich sind.

Es rührt diese Methode von Schulze her; sie ist aber von mehreren Chemikern, namentlich von Fresenius auf die beschriebene Weise modificirt worden und wird häufig angewandt. Eine andere Modification von Weeren ist die, dafs man die phosphorsaure Verbindung, die aber nur starke, nicht schwache Basen enthalten darf, in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von einem bekannten Eisengehalte versetzt, das Ganze bis zur Trocknifs abdampft, und den trocknen Rückstand bis zu 160° C. so lange erhitzt, bis keine Dämpfe von Salpetersäure sich mehr verflüchtigen. Man behandelt dann denselben mit heifsem Wasser, wodurch die unzersetzten Verbindungen der Salpetersäure mit den starken Basen, welche mit der Phosphorsäure verbunden waren, sich auflösen, und nach dem Auswaschen nur phosphorsaures Eisenoxyd gemengt

mit Eisenoxyd zurückbleibt, welches nach dem Glühen gewogen wird, wodurch sich das Gewicht der Phosphorsäure ergiebt, da das des Eisenoxyds bekannt ist. Es ist indessen diese Methode der vorher beschriebenen nicht vorzuziehen, da es schwer ist, die salpetersaure Lösung nach dem Abdampfen so zu erhitzen, dafs die starken Basen ihre Salpetersäure noch nicht entlassen, das Eisenoxyd indessen so viel von derselben verloren hat, dafs es vollkommen unlöslich im Wasser geworden ist. Auch darf aufser Salpetersäure keine andere starke Säure wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure in der Lösung vorhanden sein.

Abscheidung der Phosphorsäure durch alkalische Erden und durch Bleioxyd. — Aus einer Auflösung von phosphorsauren Alkalien kann die Phosphorsäure durch Lösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum oder salpetersaure Kalkerde oder Baryterde vollständig gefällt werden, wenn man die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag mufs, besonders wenn man viel des Fällungsmittels hinzugefügt hat, schnell und möglichst gegen den Luftzutritt geschützt filtrirt werden (um ihn gegen eine Einmengung von kohlensaurer Kalkerde oder Baryterde zu bewahren), wenn man nicht durch Erhitzen den Ueberschufs des Ammoniaks verjagt hat. Die Phosphorsäure, welche auf diese Weise gefällt werden soll, mufs als ^{c}Phosphorsäure vorhanden sein. Ist sie als ^{a} oder als ^{b}Phosphorsäure zugegen, so mufs sie vor der Fällung in ^{c}Phosphorsäure verwandelt werden.

Bei Anwendung der Kalkerde ist der Niederschlag reine dreibasisch phosphorsaure Kalkerde, und man kann aus dem Gewichte des Niederschlags die Menge der Phosphorsäure berechnen. Bei Anwendung von Baryterde enthält der Niederschlag Chlorbaryum.

Zweckmäfsiger als die Salze der alkalischen Erden wendet man in vielen Fällen Bleioxydsalze zur Abscheidung der Phosphorsäure an, weil das phosphorsaure Bleioxyd auch in Essigsäure unauflöslich ist, und weil man später das überschüssig zugesetzte Bleioxyd aus der Lösung leicht durch Schwefelwasserstoff vollständig entfernen kann. Man löst die Verbindung der Phosphorsäure in etwas Essigsäure auf, und setzt dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu, oder man kann letzteres Reagens auch zu einer salpetersauren Lösung der phosphorsauren Basen hinzusetzen und dann durch essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak eine vollständige Fällung des phosphorsauren Bleioxyds bewerkstelligen. Auf diese Weise kann die Phosphorsäure von den meisten Basen getrennt werden, da fast alle phosphorsauren Verbindungen in Essigsäure löslich sind. Es sind besonders Eisenoxyd und Thonerde, welche vermittelst des Bleioxyds nicht von der Phosphorsäure geschieden werden können.

Digitized by Google

Man kann zur Abscheidung der Phosphorsäure von starken Basen auch so verfahren, dafs man der Lösung der Verbindung in Salpetersäure eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzufügt und das Ganze bis zur Trocknifs abdampft, um die freie Salpetersäure zu verjagen. Aus der trocknen Masse löst Wasser nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd und die früher an Phosphorsäure, jetzt aber an Salpetersäre gebundene Base auf, während das phosphorsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt.

Soll die Phosphorsäure bestimmt werden, so ist es nothwendig, den Niederschlag weiter zu untersuchen, da derselbe keine bestimmte Zusammensetzung hat und jedenfalls Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd enthält, wenn die Lösung ein Chlormetall oder ein schwefelsaures Salz enthielt.

Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul. — Auf ähnliche Weise, wie das salpetersaure Silberoxyd (S. 516), kann man auch das salpetersaure Quecksilberoxydul benutzen zur Trennung der Phosphorsäure von den starken Basen. Am zweckmäfsigsten verfährt man auf folgende Weise. Man bringt die salpetersaure Lösung der zu untersuchenden phosphorsauren Verbindung in eine nicht gar zu kleine Porzellanschale, damit beim Abdampfen durchs Spritzen nichts verloren gehe, und setzt darauf destillirtes Quecksilber hinzu, und zwar so viel, dafs stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Salpetersäure ungelöst bleibt.

Das Ganze wird darauf in einem Wasserbade bis zur völligen Trocknifs abgedampft, mit etwas Wasser befeuchtet und wiederum bis zur völligen Trocknifs abgedampft. Das Anfeuchten mit Wasser und das Abdampfen im Wasserbade mufs so oft wiederholt werden, bis die trockne Masse in der Wärme des Wasserbades nicht mehr nach Salpetersäure riecht, und bis ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet keine Nebel mehr hervorbringt, wenn er der trocknen Masse genähert wird. Wenn man zum Anfeuchten der trocknen Masse nur wenig Wasser verwendet, so kostet das öftere Abdampfen bis zur völligen Trocknifs nur wenig Zeit.

Die erhaltene trockne Masse wird mit kaltem oder heifsem Wasser übergossen, und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech verdampft nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bestehender Rückstand, der beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

Die ganze Menge der in der zu untersuchenden Verbindung ent-

Digitized by Google

haltenen Phosphorsäure ist in dem in Wasser unlöslichen Rückstand enthalten. Derselbe enthält aufser dem phosphorsauren Quecksilberoxydul noch salpetersaures Quecksilberoxydul und etwas metallisches Quecksilber. Durch die Behandlung mit Wasser ist ungeachtet der Gegenwart des freien Quecksilbers eine gewisse Menge von Oxydsalz gebildet worden, das durch sehr langes Auswaschen mit heifsem Wasser endlich blofses rothes Oxyd geben kann.

Um die Phosphorsäure in diesem Rückstande zu bestimmen, hat sich durch eine lange Erfahrung folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste bewährt: Die Quecksilbersalze werden mit dem Filtrum gut getrocknet, dann vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet und darin mit einem Ueberschufs von gepulvertem wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt. Kohlensaures Kali-Natron anzuwenden, ist wegen des S. 513 Angeführten nicht zweckmäfsig. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf einige Zeit, etwa eine halbe Stunde hindurch, unter einem Abzuge mäfsig erhitzt, doch so, dafs er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber, wie auch die Quecksilbersalze mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Hat man die Quecksilbersalze vorher nicht gut getrocknet oder erhitzt man zu rasch, so bildet sich salpetersaures Natron, welches beim spätern Glühen den Tiegel angreift unter Bildung von Platinoxyd. Man fängt nun an, stärker zu erhitzen, bis zuletzt bei heller Rothgluth die Masse schmilzt. Da das Volumen der Masse sich schon während des ersten Erhitzens bedeutend vermindert hat, so hat man kein Uebersteigen zu befürchten.

Die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt; sie löst sich vollständig darin auf, wenn man sorgfältig gearbeitet hat, und wenn kein Eisen in der phosphorsauren Verbindung enthalten war. Man übersättigt darauf die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (S. 513). Glüht man die Quecksilbersalze für sich in einem Platintiegel, ohne sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, so bleibt nach dem Glühen ein Glas von Phosphorsäure zurück, das immer Quecksilber enthält, auch wenn man den Tiegel lange einer sehr starken Hitze ausgesetzt hat. Es verflüchtigt sich endlich bei stärkerer Hitze das Quecksilber gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure.

In der Flüssigkeit, welche von dem phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirt worden ist, sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen, nun an Salpetersäure gebundenen Basen nebst aufge-

Digitized by Google

löstem Quecksilberoxydul, und etwas salpetersaures Quecksilberoxyd enthalten.

Zur Bestimmung der Basen kann man das Quecksilber daraus auf die Weise entfernen, dafs man die Lösung zur Trocknifs abdampft und den erhaltenen Rückstand in einem Platintiegel erst gelinde erhitzt und dann längere Zeit schwach glüht. Bei Gegenwart von Alkalien, und grade in diesem Falle ist dieses Verfahren zweckmäfsig, bringt man während des gelinden Glühens häufig kleine Stückchen festes kohlensaures Ammoniak in den Tiegel, um zu verhindern, dafs der Tiegel durch die sich zersetzenden salpetersauren Alkalien angegriffen wird.

In manchen Fällen kann man das aufgelöste Quecksilber auch zweckmäfsig durch Schwefelwasserstoff von den andern Basen trennen.

Sind in der untersuchten phosphorsauren Verbindung aufser Eisenoxyd keine andern Basen vorhanden, die durch Ammoniak gefällt werden, so kann man auf folgende Weise verfahren: Man setzt zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure. Ist der dadurch entstandene Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Glühen hinterläfst das Quecksilberchlorür keinen Rückstand. Ist aber der Niederschlag des Quecksilberchlorürs nur unbedeutend, so kann man das Filtriren unterlassen. Zu der Flüssigkeit wird dann Ammoniak gesetzt, bis sie eben darnach riecht. Es bildet sich dadurch neben einem schwarzen Niederschlag auch ein weifser, der aus Quecksilberchlorid-Amid besteht, und gleichzeitig wird in der Lösung etwa vorhandenes Eisenoxyd gefällt. — Der Niederschlag mufs rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt filtrirt und ausgewaschen werden, damit sich nicht kohlensaure Kalkerde ausscheide, wenn diese Base vorhanden ist, oder man mufs erhitzen, bis das freie Ammoniak sich verflüchtigt hat. Bei Gegenwart von Magnesia ist es gut, zur Flüssigkeit Chlorammonium zu setzen, und dann zu erwärmen, damit die Magnesia nicht theilweise durch Ammoniak gefällt werde.

Der durch Ammoniak entstandene, oft sehr bedeutende Niederschlag hinterläfst nach dem Glühen nur einige Milligramme Eisenoxyd, wenn dasselbe in der Verbindung enthalten war; bleibt aber ein bedeutender (oft einige Decigramme betragender) Rückstand, so ist bei der Zersetzung nicht die gehörige Aufmerksamkeit beobachtet, und nicht alle freie Salpetersäure abgedampft worden. Es ist auch möglich, dafs bei der Auflösung der phosphorsauren Verbindung zu wenig Salpetersäure verwandt worden war, so dafs sich zu wenig Quecksilberoxydul bilden konnte, um die Phosphorsäure gänzlich abzuscheiden. Der Rückstand besteht gewöhnlich aus phosphorsaurer Kalkerde, phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd.

In jedem Falle ist es gut, den erhaltenen und ausgewaschenen

Digitized by Google

quecksilberhaltigen Niederschlag nicht fortzuwerfen, sondern nach dem Trocknen zu glühen, um den Rückstand einer nähern Prüfung unterwerfen zu können. Besteht er aus phosphorsauren Erden, so mufs die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden. Besteht er aus kohlensaurer Kalkerde oder aus Magnesia, so braucht er nur in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage getrennt worden war, hinzugefügt zu werden.

Wegen der entweichenden Quecksilberdämpfe mufs das Glühen des Niederschlags unter einem guten Abzuge geschehen.

Weil bisweilen in dem Niederschlage bei unvorsichtiger Ausübung der Methode phosphorsaure Erden enthalten sein können, so darf nach der Fällung mit Ammoniak nicht noch Oxalsäure hinzugefügt werden, in der Absicht, dadurch alle Kalkerde mitzufällen, um nach dem Glühen des Niederschlags kohlensaure Kalkerde zu erhalten.

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, die Alkalien, die Kalkerde, die Magnesia, nach bekannten Methoden von einander getrennt.

Bei Befolgung dieser Methode der Bestimmung der Phosphorsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul mufs man besonders folgende Vorsichtsmaafsregeln nicht versäumen. Man mufs zu der salpetersauren Auflösung der phosphorsauren Verbindung so viel metallisches Quecksilber hinzufügen, dafs in der abgedampften trocknen Masse noch deutlich Quecksilberkugeln wahrzunehmen sind. Bemerkt man dieselben nicht, so mufs man etwas Quecksilber und Wasser zur trocknen Masse setzen und von Neuem im Wasserbade abdampfen. Zum Abdampfen darf man sich — und dies ist zum Gelingen des Versuchs unbedingt nothwendig — nur des Wasserbades und nie des freien Feuers bedienen. Im letzteren Falle hat man die Regulirung der Temperatur nicht vollkommen in seiner Gewalt, und wenn auch nur kurze Zeit die Wärme höher als die des kochenden Wassers gewesen ist, so kann eine gewisse Menge der salpetersauren Basen sich zersetzt und etwas Salpetersäure verloren haben. Das basische salpetersaure Salz oder das Oxyd kann dann bei der Behandlung mit Wasser mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleiben. Bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzen sich aber die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, nicht.

Nach der beschriebenen Methode können die Verbindungen der Phosphorsäure mit starken Basen so zersetzt werden, dafs man die Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andrerseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewesenen Basen gewinnt, was nach fast allen früher erörterten Methoden nicht möglich ist. Alle Basen bilden mit der

Digitized by Google

Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden. Die Methode hat ferner noch den grofsen Vortheil, dafs die Verbindungen von jedweder Modification der Phosphorsäure nach derselben untersucht werden können, da durch die Auflösung der phosphorsauren Verbindung in Salpetersäure und durch das Abdampfen der salpetersauren Auflösung alle Modificationen der Säure in 'Phosphorsäure verwandelt werden.

Sind schwache Basen vorhanden, so bleiben dieselben mehr oder weniger vollständig bei dem phosphorsauren Quecksilberoxydul, weil die salpetersauren Salze derselben beim Eindampfen einen Theil der Salpetersäure verlieren und dann nicht mehr vollständig auflöslich in Wasser sind. Wird nun der getrocknete unlösliche Rückstand mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die Masse darauf mit Wasser behandelt, so bleibt die schwache Base entweder frei von Phosphorsäure ungelöst, z. B. Eisenoxyd, oder sie löst sich mit der Phosphorsäure auf, wie z. B. Thonerde. Bei Gegenwart von Eisen hat man demnach nur das in dem Wasser ungelöst bleibende Eisenoxyd abzufiltriren. Dasselbe löst sich leicht ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und kann aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Bisweilen aber, wenn man bei der Behandlung mit kohlensaurem Alkali unvorsichtiger Weise im Anfange zu stark erhitzt hat, bleibt ein rothbraunes Pulver ungelöst zurück, das der Auflösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auch nach längerer Digestion widersteht und aus Platinoxyd besteht. Ein kleiner Theil ist indessen mit dem Eisenoxyd in der Säure aufgelöst worden. Das Eisenoxyd kann aber ungeachtet der Gegenwart des Platins doch durch Ammoniak gefällt werden, ohne dafs der Niederschlag platinhaltig wird; man mufs nur zur Fällung eine etwas grofse Menge von Ammoniak anwenden. Der Niederschlag ist dann von rein dunkel rothbrauner Farbe und alles Ammoniumplatinchlorid ist im überschüssigen Ammoniak aufgelöst geblieben; die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, und giebt mit Schwefelammonium einen blutrothen Niederschlag, der in einem grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium auflöslich ist.

Bei Gegenwart von Thonerde läfst sich die Phosphorsäure noch als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia rein abscheiden, wenn man vorher Weinsteinsäure hinzufügt, wie dies weiter unten bei der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde angegeben ist; die Bestimmung der Thonerde ist dann aber umständlich.

Statt die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung mit metallischem Quecksilber und Salpetersäure einzudampfen, kann man auch die salpetersaure Lösung der zu untersuchenden Substanz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzen und dann annähernd durch Alkali-

Digitized by Google

hydrat sättigen. Wenn diese Modification der Methode im Allgemeinen nicht so sichere Resultate giebt, wie die beschriebene, so kann sie dagegen bisweilen angewandt werden, wo jene nicht anwendbar ist, wie z. B. bei der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. Bei der Scheidung der verschiedenen Basen von der Phosphorsäure wird dies im Folgenden weiter erörtert werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Basen vermittelst Schwefelsäure und Alkohol. — Diese Methode, welche weiter unten ausführlicher beschrieben ist, kann nur vortheilhaft bei der Zerlegung der Verbindung der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden und dem Bleioxyd angewandt werden. Bei Gegenwart anderer Basen erhält man meistens ein fehlerhaftes Resultat, selbst wenn man zu dem Alkohol Aether hinzufügt.

Trennung der Phosphorsäure von den Basen vermittelst Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. — Solche Basen, welche in einer wäfsrigen Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron nicht löslich sind, lassen sich auf nassem Wege von der Phosphorsäure nicht vollständig trennen, wenn man die Lösungen ihrer Verbindungen mit Phosphorsäure in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Uebermaafs einer Lösung von kohlensaurem Alkali versetzt. Bei vielen dieser Verbindungen indessen erfolgt eine vollständige Trennung, wenn man sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron in einem Platintiegel schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Dieses löst neben dem überschüssigen kohlensauren Natron phosphorsaures Natron auf, während die Base rein von Phosphorsäure zurückbleibt. Gewöhnlich enthält sie noch etwas Alkali. In der filtrirten Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure vermittelst Chlormagnesium (S. 513).

Aber grade einige von den phosphorsauren Salzen, welche am häufigsten bei Untersuchungen vorkommen, werden nur sehr unvollkommen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt. Es sind dies die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, und namentlich die mit der Kalkerde.

Die Methode, die Phosphorsäure von mehreren Basen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu trennen, kann besonders dann mit vielem Vortheil angewandt werden, wenn diese Basen neben Phosphorsäure noch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren enthalten. Diese werden dann zugleich mit der Phosphorsäure von den Basen getrennt, und werden mit dieser an das Alkali gebunden.

Trennung der Phosphorsäure von mehreren Basen vermittelst Weinsteinsäure und Chlormagnesium. — Man kann die Phosphorsäure von allen den Oxyden, welche aus ihren Auflösungen bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Alkalien nicht gefällt

Digitized by Google

werden, auf die Weise trennen, dafs man die phosphorsaure Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure auflöst, und nach Zusatz von Weinsteinsäure phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Dieser Methode hat sich zuerst Otto zur Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde bedient. Bei der Ausführung derselben ist Folgendes zu beachten: In einer Auflösung von Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia, die neben Chlorammonium auch eine merkliche Menge von weinsteinsaurem Ammoniak enthält, wird durch einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak nur dann auch nach längerer Zeit kein Niederschlag von basisch weinsteinsaurer Magnesia erzeugt, wenn die Menge der vorhandenen Ammoniaksalze (des Chlorammoniums und des weinsteinsauren Ammoniaks) etwa 60mal so grofs ist, als die Menge der vorhandenen Magnesia. Die Gegenwart von Alkohol hat auf dieses Verhältnifs fast keinen Einflufs, wenn auch durch Zusatz desselben die Entstehung des Niederschlags oder der Trübung beschleunigt wird. — Vermischt man eine Auflösung von Eisenoxyd mit ungefähr 20mal so viel Weinsteinsäure, als Eisenoxyd in derselben enthalten ist, so entsteht durch Uebersättigung mit Ammoniak eine grüne Lösung, die lange Zeit vollständig klar bleibt; wendet man nur etwa 4mal so viel Weinsteinsäure an, so wird die Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak roth. Aus der letztern Lösung scheidet sich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia eisenoxydhaltig aus, aus der erstern fast ganz eisenoxydfrei. Vorhandenes Eisenoxydul kann die Lösung dunkel färben und geht, wie Manganoxydul, leicht mit in den Niederschlag. — Die Abscheidung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia aus einer ammoniakalischen, Weinsteinsäure enthaltenden Lösung wird durch Gegenwart von Thonerde erschwert. — Die käufliche Weinsteinsäure enthält häufig Phosphorsäure, man wendet daher statt derselben zweckmäfsig saures weinsteinsaures Ammoniak an, welches man durch Fällen und Auswaschen frei von Phosphorsäure erhält.

Die Trennung der Phosphorsäure wird demnach auf folgende Weise ausgeführt. Man löst die phosphorsaure Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auf, nimmt etwa 15mal so viel saures weinsteinsaures Ammoniak, als Base (Eisenoxyd oder Thonerde) in der zu untersuchenden Verbindung enthalten ist, löst es unter Zusatz von etwas Wasser in Ammoniak auf, setzt diese Lösung zu der erstern und fügt noch etwas Ammoniak hinzu, falls das Ganze wieder sauer geworden sein sollte. Wenn keine Basen vorhanden sind, die bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Ammoniak gefällt werden, so entsteht dadurch eine klare Lösung; zu derselben fügt man einen nicht zu geringen Ueberschufs der Magnesialösung, hütet sich jedoch, dafs derselbe so grofs wird, dafs später basisch weinsteinsaure Magnesia abgeschieden werden kann. Diese Grenze läfst sich nach dem Gesagten meistens leicht

Digitized by Google

inne halten, wenn man die Concentration der Magnesialösung kennt. Nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. 10proc. Ammoniaks und $\frac{1}{3}$ Vol. absoluten Alkohols läfst man das Ganze 2 bis 3 Tage unter einer Glasglocke stehen; bei Gegenwart von viel Thonerde nimmt man die doppelte Menge Ammoniak und Alkohol. Es gelingt auf diese Weise, die Phosphorsäure vollständig abzuscheiden, jedoch ist anzurathen, den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen in viel Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und nach Zusatz einer sehr geringen Menge von saurem weinsteinsaurem Ammoniak und etwas Chlormagnesium wieder durch Ammoniak zu fällen.

Die Bestimmung der mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Base ist wegen Anwesenheit der Weinsteinsäure in der Lösung mit Schwierigkeiten verknüpft, besonders wenn die Base nicht durch Schwefelammonium in eine Schwefelverbindung übergeführt werden kann.

Abscheidung der Phosphorsäure durch kohlensaure Baryterde. — Wenn man eine phosphorsaure Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöst und dann einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde hinzufügt, so werden mit der Phosphorsäure zugleich die schwachen Basen gefällt, während die starken Basen von derselben getrennt werden. Man wendet diese Methode mit Vortheil bei den Verbindungen der Phosphorsäure an, welche Thonerde und starke Basen, aber keine Kalkerde enthalten. Wie die Phosphorsäure in dem Niederschlag bestimmt wird, ist bei der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde angegeben.

Es geht aus der Erörterung der Methoden, die Phosphorsäure von den Basen abzuscheiden, hervor, dafs es keine giebt, die Phosphorsäure auf eine ähnliche Weise wie die Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure von sämmtlichen Basen zu trennen, so dafs man letztere, nicht verunreinigt mit dem Abscheidungsmittel der Phosphorsäure, untersuchen und von einander trennen kann.

Keine der beschriebenen Methoden entspricht diesem Zwecke vollkommen. Bei Abwesenheit von schwachen Basen erreicht man denselben, wenn man sich der S. 524 beschriebenen Methode, die phosphorsauren Verbindungen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu zerlegen, bedient. Bei Abwesenheit von Metalloxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, kann man eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure anwenden (S. 518), wobei aber hauptsächlich die nothwendig grofse Menge des Fällungsmittels häufig Schwierigkeiten schafft. Sind solche Metalloxyde vorhanden, so können diese jedoch leicht vor der Fällung der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Der Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs wird durch Kochen der filtrirten Lösung entfernt.

Digitized by Google

Maafsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. — Es sind mehrere Methoden derselben vorgeschlagen worden, von welchen die vermittelst einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, zuerst von Leconte angegeben, noch die empfehlenswertheste ist. Dieselbe läfst sich jedoch fast nur anwenden zur Untersuchung der Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia, alkalischen Erden und Alkalien. Man löst die Verbindung in Wasser oder in einer geringen Menge von Essigsäure auf, setzt etwas essigsaures Natron und Essigsäure hinzu, und läfst nun von einer titrirten Lösung von essigsaurem Uranoxyd so lange zufliefsen, bis ein Tropfen der Lösung auf eine Porcellanplatte gebracht durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz eben braunroth gefärbt wird. Es ist dies ein Zeichen, dafs eine geringe Menge von essigsaurem Uranoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst und also alle Phosphorsäure gefällt ist, da der Niederschlag selbst nicht durch Blutlaugensalz gefärbt wird. Gegen das Ende der Ausfällung kann man die Lösung erhitzen, um das Absetzen des Niederschlags zu befördern. Man mufs sich hüten, eine gröfsere Menge essigsaures Natron anzuwenden, da dadurch, besonders beim Erwärmen, phosphorsaure alkalische Erden abgeschieden werden könnten, und auch die Erkennung des Eintretens der braunrothen Färbung erschwert wird. Den Titer der Uranlösung, bereitet durch Auflösen von reinem Uranoxyd in einer eben ausreichenden Menge von Essigsäure, stellt man fest, indem man eine gewogene Menge reines nicht verwittertes phosphorsaures Natron auf die angegebene Weise untersucht. Man nimmt die Uranlösung zweckmäfsig so stark, dafs 1 CC. etwa 5 Mgrm. Phosphorsäure ausfällt. — Statt des essigsauren Uranoxyds Eisenchlorid oder Eisenammoniakalaun anzuwenden, ist weniger zu empfehlen.

Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure. — Man fällt aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung vermittelst Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde (S. 456); dieselbe enthält nur Spuren von Phosphorsäure.

Man kann nun zwar zur Bestimmung der Phosphorsäure die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigen, noch etwas Chlorbaryum hinzufügen, bis dadurch keine Fällung mehr entsteht, und das überschüssige Ammoniak durch Kochen vertreiben; der Niederschlag ist dreibasische phosphorsaure Baryterde, verbunden mit Chlorbaryum. Jedoch erhält man hierdurch kein genaues Resultat, weil die gefällte Verbindung in einer Lösung, die gröfsere Mengen von Chlorammonium enthält, nicht ganz unlöslich ist.

Man wählt daher besser folgenden Weg: Man entfernt zuerst aus der Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in nur geringem Ueberschufs die überschüssig hinzugefügte Baryterde, und fällt

dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die jedoch noch etwas Schwefelsäure enthalten kann (S. 513).

Auf die beschriebene Weise kann indessen die Phosphorsäure von der Schwefelsäure nur dann vollkommen getrennt werden, wenn sie als ^{c}Phosphorsäure, oder auch als ^{b}Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure) vorhanden ist. Ist sie als ^{a}Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) in einer Lösung, so kann die zugleich anwesende Schwefelsäure durch Chlorbaryum sogleich oft gar nicht, und nach längerer Zeit nur zum Theil, bisweilen nur zu einem geringen Theile, gefällt werden, und die gefällte schwefelsaure Baryterde enthält noch phosphorsaure Baryterde (Scheerer). Es ist daher nothwendig, die Metaphosphorsäure vorher in ^{c}Phosphorsäure zu verwandeln.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Selens. — Ist das Selen als selenichte Säure mit Phosphorsäure in einer Auflösung enthalten, so kann man die selenichte Säure entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch eine Auflösung von schweflichter Säure zersetzen. Letztere Methode ist vorzuziehen, da man durch die schweflichte Säure unmittelbar die Menge des Selens erfahren kann. In der vom reducirten Selen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche von einer geringen Menge Schwefelsäure auf die S. 513 angegebene Weise gereinigt werden mufs.

Ist in der Auflösung Selensäure mit Phosphorsäure enthalten, so wird erstere durch Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt. Es geht nicht an aus den S. 444 erörterten Gründen, die Selensäure auf ähnliche Weise wie Schwefelsäure von der Phosphorsäure durch ein Baryterdesalz zu trennen.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Tellurs. — Ist tellurichte Säure von der Phosphorsäure zu trennen, so geschieht dies wie bei der Trennung der selenichten Säure entweder durch Schwefelwasserstoffgas, oder, und zwar besser, durch schweflichte Säure. Ist Tellursäure vorhanden, so mufs diese durch Chlorwasserstoffsäure zu tellurichter Säure reducirt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks. — Diese geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die arsenichte Säure als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure dadurch nicht verändert wird. Aus der vom Schwefelarsenik getrennten Flüssigkeit kann man am besten, nachdem man sie durch Ammoniak übersättigt hat, die Phosphorsäure unmittelbar als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen.

Ist das Arsen als Arseniksäure vorhanden, so mufs diese zuerst durch schweflichte Säure zu arsenichter Säure reducirt werden (S. 393).

Digitized by Google

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure kann sehr leicht auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man in der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Dieselbe wird fast ganz rein von Chromsäure niedergeschlagen. Es hat aber dann die nachherige Trennung der Chromsäure von der Magnesia Schwierigkeiten.

Wenn in der Substanz auch das Chrom bestimmt werden soll, ist daher folgende Scheidungsmethode besser, die zugleich angewandt werden kann, wenn Chromoxyd oder chromsaures Chromoxyd mit Phosphorsäure verbunden ist:

Man mengt die Verbindung mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und eben so viel Cyankalium, und schmelzt das Ganze im Platintiegel. Anfangs mufs eine sehr mäfsige Hitze gegeben werden, da die Masse stark schäumt und Neigung zum Uebersteigen hat. Dieses hört jedoch nach einiger Zeit auf, worauf man eine stärkere Hitze giebt, bis Alles zu einer klaren, ruhig fliefsenden Masse geschmolzen ist. Während das Ganze noch im Flusse ist, bringt man ein kleines Stückchen Cyankalium darauf, nimmt dann gleich die Lampe fort, und läfst den Tiegel bedeckt erkalten. Man mufs beim Nachschütten des Cyankaliums den Deckel nahe über dem Tiegel halten, damit durch Spritzen nichts verloren gehe. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit heifsem Wasser übergossen, und man läfst das Ganze so lange stehen, bis die Masse aufgeweicht ist, worauf das Ungelöste sich vollständig absetzt. So erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit und grünes unlösliches Chromoxyd. Zur besseren Abscheidung desselben setzt man zu der Flüssigkeit etwas von einer Lösung von Chlorammonium, mit welcher man auch das Chromoxyd auswäscht. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt darauf die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Das erhaltene Chromoxyd enthält Alkali, von dem es durch Auswaschen mit Wasser nicht zu befreien ist. Es ist dabei in Säuren unauflöslich. Der Chromgehalt in diesem Oxyde läfst sich nur dadurch mit Sicherheit finden, dafs man es mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmelzt, die geschmolzene Masse in Wasser löst, und die Chromsäure entweder als chromsaures Quecksilberoxydul fällt, oder in Chromoxyd verwandelt, das man durch Ammoniak fällt (S. 371).

Statt durch Cyankalium kann die Trennung auch auf folgende Weise ausgeführt werden: Man schmelzt die Verbindung vorsichtig mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und saurem oxalsaurem Kali (Kleesalz). Während des Schmelzens kann man etwas Kleesalz

Digitized by Google

zur schmelzenden Masse hinzufügen; zuletzt setzt man aber oxalsaures Ammoniak hinzu, weil sonst häufig die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd nicht vollständig ist, und läfst dann sogleich die Masse gut bedeckt erkalten. Die geschmolzene Masse wird eben so behandelt, wie die mit Cyankalium behandelte Verbindung. Bei Uebersättigung der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich ebenfalls etwas Cyanwasserstoffsäure.

Wenn man die Verbindung zur Reduction der Chromsäure mit kohlensaurem Natron in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, das man während des Schmelzens und bis zum völligen Erkalten durch den durchbohrten Deckel in den Tiegel leitet, so ist später die vom Chromoxyd getrennte Flüssigkeit oft ganz farblos, bisweilen aber auch gelblich gefärbt. Dies geschieht besonders, wenn die Menge der Chromsäure gegen die der Phosphorsäure sehr bedeutend ist. Etwas Aehnliches findet auch bei der Anwendung des Kleesalzes statt.

Trennung der Phosphorsäure von der Vanadinsäure. — Man trennt beide Säuren auf die Weise, dafs man sie mit Ammoniak verbindet, und dann eine Auflösung von Chlorammonium hinzusetzt, in welchem das vanadinsaure Ammoniak unlöslich ist. Dieses wird darauf zuerst mit einer Auflösung von Chlorammonium und sodann mit Alkohol ausgewaschen. Durch vorsichtiges Erhitzen beim Zutritt der Luft wird das Salz in Vanadinsäure verwandelt. Aus der vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die Trennung des Vanadins dadurch zu bewirken, dafs man Schwefelammonium hinzufügt und dann durch eine Säure Schwefelvanadin fällt, ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil fast immer etwas Vanadin gelöst bleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Molybdänsäure. — Man erhitzt die saure oder ammoniakalische Lösung, in welcher die beiden Säuren enthalten sind, bis zum anfangenden Kochen, und giefst diese heifse Flüssigkeit in einen Ueberschufs von starkem, möglichst schnell heifs gemachtem, Schwefelwasserstoffwasser, dem man vorher, wenn die zuzugiefsende Lösung alkalisch ist, hinreichend Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat, dafs schliefslich das Ganze sauer reagirt. Wenn man dann noch längere Zeit die Lösung heifs hält, so ist die Abscheidung des Molybdäns als Schwefelmolybdän vollständig; dasselbe läfst sich gut filtriren und leicht vollständig auswaschen. Die Anwesenheit der Phosphorsäure verzögert übrigens die vollständige Fällung des Schwefelmolybdäns, und vorhandene Salpetersäure kann bei zu starkem Ethitzen das Schwefelmolybdän wieder zersetzen.

Man kann auch zuerst, wenn die beiden Säuren in einer ammoniakalischen Lösung enthalten sind, die Phosphorsäure als phosphor-

Digitized by Google

saure Ammoniak-Magnesia fällen (S. 513) und dann auf die eben angegebene Weise Schwefelmolybdän abscheiden. — Nach Debray läfst sich die Phosphorsäure von der Molybdänsäure in den Phosphor-Molybdänsäuren und den Verbindungen derselben mit den Alkalien auf die Weise trennen, dafs man die Substanz mit reiner Kalkerde gemengt in einem Porcellanschiffchen bei anfangender Rothgluth zuerst in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas und dann von Chlorwasserstoffgas erhitzt. Aus der erkalteten Masse wird das Chlorcalcium durch Wasser und der gebildete Apatit durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, es bleibt reines krystallinisches zweifach Schwefelmolybdän zurück, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Die Phosphorsäure wird in der chlorwasserstoffsauren Lösung bestimmt.

Trennung der Phosphorsäure von der Titansäure. — Beide Säuren bilden eine unlösliche Verbindung, welche durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden kann. Wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so würde titansaures Alkali ungelöst zurückbleiben, während phosphorsaures Alkali sich auflösen würde. Es ist indessen noch nicht durch Versuche ermittelt, ob diese Methode genaue Resultate giebt. — Sind Titansäure und Phosphorsäure in einer sauren Auflösung enthalten, so läfst sich nach Zusatz von Weinsteinsäure phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abscheiden, wie es S. 529 angegeben ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinns, des Goldes, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis und des Cadmiums. — Die Verbindungen löst man in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn Bleioxyd und Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Die Phosphorsäure wird in der vom Schwefelmetall getrennten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt worden ist, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Bei Gegenwart von Bleioxyd oder Silberoxyd löst man die Verbindungen in Salpetersäure auf, und kann dann auch durch Chlorwasserwasserstoffsäure Chlorsilber und durch Schwefelsäure und Alkohol schwefelsaures Bleioxyd fällen.

Von den Metalloxyden, welche starke Basen sind, kann die Phosphorsäure vortheilhaft durch Salpetersäure und metallisches Quecksilber nach der oben erörterten Methode getrennt werden (S. 524).

Was die Trennung der Phosphorsäure vom Kupferoxyd in festen Verbindungen betrifft, so kann dieselbe nicht vollständig durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bewirkt werden. Wird die geschmolzene

Digitized by Google

Masse mit Wasser behandelt, so enthält die vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit aufser dem phosphorsauren und dem überschüssigen kohlensauren Alkali eine sehr geringe Menge von Kupferoxyd.

Trennung der Phosphorsäure von der Arseniksäure und den eben genannten Oxyden. — Verbindungen der beiden Säuren mit Metalloxyden, die aus ihren sauren Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, kommen namentlich in der Natur vor. In denselben können Phosphorsäure und Arseniksäure, da sie sich ersetzen können, in den mannigfaltigsten Verhältnissen vorkommen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen, namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd oder Silberoxyd, nur Salpetersäure sich eignet. Man behandelt darauf entweder das Ganze mit schweflichter Säure, um die Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, verdünnt mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die arsenichte Säure als Schwefelmetalle, oder man übersättigt die Auflösung mit Ammoniak und erwärmt mit Schwefelammonium, wodurch die Metalloxyde als Schwefelmetalle ausgeschieden, und Schwefelarsenik (so wie Schwefelzinn und Schwefelantimon) aufgelöst bleiben. Aus der filtrirten Auflösung scheidet man die aufgelösten Schwefelmetalle durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure (S. 394), und in der davon getrennten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens. Bestimmung der Phosphorsäure in Eisenerzen. — Der gewöhnliche Gang dieser Scheidung ist folgender: Man löst die zu untersuchende Verbindung in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Dadurch wird das aufgelöste phosphorsaure Eisenoxyd gefällt; wird aber darauf Schwefelammonium hinzugefügt, so verwandelt es sich in Schwefeleisen, das vom Schwefelammonium nicht gelöst wird, während die Phosphorsäure sich vollständig auflöst. Man mufs dann den durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag 24 Stunden, am besten an einem warmen Ort, stehen lassen, dann erst filtriren, und mit warmem Wasser auswaschen, zu welchem etwas Schwefelammonium hinzugefügt worden ist. In der vom Schwefelmetall getrennten Flüssigkeit, die wegen des darin enthaltenen Schwefelammoniums eine rein gelbliche (nicht grünliche) Farbe haben mufs, fällt man unmittelbar, ohne vorher das Schwefelammonium zu zerstören, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Bei dieser Methode ist jedoch zu bemerken, dafs die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, auch wenn man auf das Filtriren alle

Digitized by Google

Sorgfalt verwendet hat, veränderliche kleine Mengen von (oft nur suspendirtem) Schwefeleisen enthält, das mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia gefällt wird, so dafs die geglühte phosphorsaure Magnesia stets etwas eisenhaltig ist. Es ist dies besonders der Fall, wenn Pyrophosphorsäure in der zu fällenden Flüssigkeit enthalten ist. Bei der Fällung der meisten anderen Schwefelmetalle aus einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit hat man in dieser Hinsicht weniger zu befürchten.

Ferner ist bei der Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens durch Schwefelammonium zu berücksichtigen, dafs nicht kleine Mengen von Magnesia oder von alkalischen Erden zugleich vorhanden sein dürfen, weil diese durch Ammoniak und durch Schwefelammonium als phosphorsaure Erden gefällt werden.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Eisens können vollkommen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden (S. 529). Wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so bleibt nach dem Auswaschen Eisenoxyd vollkommen rein von Phosphorsäure zurück. War Eisenoxydul vorhanden, so ist dieses durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollkommen zu Eisenoxyd oxydirt worden. Das Eisenoxyd enthält indessen noch Alkali; es mufs deshalb in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues, es darf jedoch besonders keine gröfsere Menge kohlensaurer Kalkerde vorhanden sein, weil dann phosphorsaure Kalkerde bei dem Eisenoxyd zurückbleiben kann. Bei Gegenwart von wenig Eisenoxyd kann die Kalkerde vorher durch salpetersaures Quecksilberoxydul entfernt werden (S. 524).

Die Methode, die Phosphorsäure vom Eisenoxyd vermittelst Weinsteinsäure zu trennen (S. 529), wird mit Vortheil besonders angewandt, wenn neben Eisenoxyd auch Thonerde vorhanden ist, und wenn die Basen nicht nachher noch bestimmt werden sollen.

Wenn in einer Auflösung nur wenig Eisenoxyd und viel Phosphorsäure vorhanden ist, so kann das Eisenoxyd als phosphorsaures Eisenoxyd abgeschieden werden. Man versetzt die saure Lösung vorsichtig so lange mit Ammoniak, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, löst denselben durch einige CC. Chlorwasserstoffsäure wieder auf, und setzt dann essigsaures Ammoniak hinzu. Es scheidet sich dadurch phosphorsaures Eisenoxyd aus; wenn sich dasselbe gesetzt hat, so überzeugt man sich, dafs die klare Flüssigkeit durch etwas essigsaures Ammoniak nicht mehr getrübt wird, filtrirt den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser, dem man etwas essigsaures Ammoniak hinzufügen kann, aus. Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag möglichst vom Filter, verbrennt dasselbe, befeuchtet die Asche in dem Porcellantiegel mit etwas Salpetersäure, und erhitzt

Digitized by Google

nach dem Eintrocknen das phosphorsaure Eisenoxyd zum Glühen. Dasselbe ist nach der Formel: FO^3PO^5 zusammengesetzt. — Wenn neben Eisenoxyd auch Thonerde vorhanden ist, so wird diese ebenfalls als phosphorsaure Thonerde AlO^3PO^5 abgeschieden, während starke Basen, wie Kalkerde und Magnesia, mit der überschüssigen Phosphorsäure aufgelöst bleiben, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen war. Hat man aber die Lösung nach Zusatz von essigsaurem Ammoniak erhitzt, so können auch phosphorsaure alkalische Erden in dem Niederschlage enthalten sein.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den gewöhnlichen Eisenerzen wendet man, wegen des meistens geringen Gehalts an Phosphorsäure, eine gröfsere Menge des Erzes (etwa 5 Grm.) an. Gelingt es nicht, die fein gepulverte Substanz durch längeres Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure bis auf etwa ausgeschiedene Kieselsäure oder etwas Quarz zu zersetzen, so wird sie nach längerem oder kürzerem Rösten mit der ungefähr dreifachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron*) in einem Platintiegel geschmolzen, unter Zusatz einer geringen Menge Salpeter, wenn reducirende Substanzen vorhanden sind, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Nachdem die abgeschiedene Kieselsäure durch Eindampfen bis zur Trocknifs unlöslich geworden, erwärmt man die Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure, bis alles Eisenoxyd gelöst ist, verdünnt mit nicht zu wenigem Wasser, läfst absetzen und filtrirt. Die abgeschiedene Kieselsäure enthält keine wahrnehmbare Menge von Phosphorsäure, wenn das Erz nicht ungewöhnlich reich daran ist. Nur in diesem Falle wird die Kieselsäure, ohne geglüht zu werden, durch Eindampfen mit Fluorwasserstoffsäure und einem Tropfen Schwefelsäure, wie später bei der Trennung der Phosphorsäure von der Kieselsäure angegeben ist, verflüchtigt, und der gelöste Rückstand mit der ersten Lösung vereinigt.

Aus der so erhaltenen Lösung kann man die Phosphorsäure entweder vermittelst Molybdänsäure, oder, nach Reduction des gröfsten Theils des Eisenoxyds, durch Kochen mit essigsaurem Natron oder durch Behandeln mit kohlensaurer Baryterde abscheiden.

Zum erstern Verfahren, welches S. 518 ausführlich erörtert ist, soll hier noch bemerkt werden, dafs es zweckmäfsig ist, die Eisenoxydlösung nicht möglichst concentrirt, sondern etwas verdünnt anzuwenden, und dafs ein unnöthiger Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vermieden werden mufs. Sollte man durch blofses Erhitzen des Erzes mit Chlorwasserstoffsäure eine Lösung erhalten haben, die Eisen-

*) Das käufliche kohlensaure Kali und auch das kohlensaure Natron enthalten häufig Phosphorsäure.

Digitized by Google

oxydul enthält, so wird dieses vor dem Zusetzen der Molybdänsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt.

Bei dem zweiten Verfahren kann die Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul durch Schwefelwasserstoff, durch schweflichte Säure oder durch unterschweflichtsaures Natron ausgeführt werden. Enthält die Auflösung Metalloxyde, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, oder will man später durch kohlensaure Baryterde fällen, so leitet man durch die saure Lösung Schwefelwasserstoffgas, bis sie darnach riecht, kocht, bis der Geruch wieder verschwunden ist und filtrirt. Die Lösung neutralisirt man nahezu durch kohlensaures Natron, setzt etwas Chlorwasser oder reines Eisenchlorid hinzu und fällt durch kohlensaure Baryterde (S. 113). Aus der Lösung des ausgewaschenen Niederschlags in etwas Chlorwasserstoffsäure (mehr oder weniger schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst) entfernt man die Baryterde durch Schwefelsäure und scheidet dann die Phosphorsäure durch Molybdänsäure ab.

Wenn statt der kohlensauren Baryterde zur Fällung essigsaures Natron benutzt werden soll, so ist die Reduction des Eisenoxyds bequemer durch schweflichte Säure oder durch unterschweflichtsaures Natron auszuführen, als durch Schwefelwasserstoffgas. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron oder mit Ammoniak, bis die gelbe Farbe der Lösung in eine röthliche übergeht, stellt eine geringe Menge der Lösung, etwa $\frac{1}{10}$ derselben, bei Seite und reducirt in der Hauptmenge der Lösung das Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Will man schweflichte Säure anwenden, so mufs die Eisenoxydlösung verdünnt und möglichst wenig sauer sein, und während des Einleitens der schweflichten Säure erwärmt werden. Beim Gebrauch einer Lösung von unterschweflichtsaurem Natron setzt man zu der Eisenoxydlösung vorsichtig etwas Chlorwasserstoffsäure, bis die beim vorherigen Neutralisiren entstandene rothe Färbung wieder verschwunden ist, erwärmt sehr gelinde und setzt dann das unterschweflichtsaure Natron allmälig, zuletzt in sehr kleinen Portionen hinzu, um einen gröfsern Ueberschufs desselben zu vermeiden. Die auf die eine oder die andere Weise reducirte Lösung versetzt man nach dem Erkalten wieder mit kohlensaurem Natron oder mit Ammoniak, bis eine Spur Thonerde oder Eisenoxydulhydrat sich bleibend ausscheidet, setzt etwas essigsaures Natron und die vorher zurückgestellte Eisenoxydlösung hinzu, verdünnt das Ganze gehörig und erhitzt schnell zum Kochen. Den Niederschlag, welcher von Eisenoxydhydrat braun gefärbt sein mufs, filtrirt man sofort ab, und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus. Beim Erhitzen der Lösung bildet sich gewöhnlich eine bräunliche Haut, eben so trübt sich das Filtrat, welches aber ursprünglich klar sein mufs, in Folge von Oxydation. Dies geschieht um so mehr,

Digitized by Google

eine je gröfsere Menge von essigsaurem Natron man angewendet hat, man mufs jedoch jedenfalls etwas mehr nehmen als nothwendig ist, um die vorhandenen Eisenoxyd- und Thonerdesalze zu zersetzen. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in heifser Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf, und fällt aus der klaren Lösung nach Hinzufügung von Weinsteinsäure, wie S. 530 angegeben ist, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn ein Eisenerz nur sehr wenig Kieselsäure und Thonerde enthält, so kann man das erste Eindampfen, welches wegen der Gegenwart des vielen Eisenoxyds immer längere Zeit in Anspruch nimmt, unterlassen, mufs dann aber die Lösung des durch Kochen mit essigsaurem Natron erhaltenen Niederschlags später zur Abscheidung der Kieselsäure eindampfen.

Trennung der Phosphorsäure vom Nickeloxyd. — Wenn die Trennung vermittelst Schmelzens mit kohlensaurem Alkali geschieht, so bleibt nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und Auswaschen des ungelösten Nickeloxyds, dasselbe frei von Phosphorsäure zurück. Aber es ist von einem so dichten Zustande, dafs es sich in Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure gar nicht oder nur sehr unvollständig löst. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wird es indessen gelöst. — Man kann es auch durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu metallischem Nickel reduciren.

Trennung der Phosphorsäure vom Kobaltoxyd. — Geschieht dieselbe durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, so ist das Kobaltoxyd, das nach der Behandlung der geschmolzenen Masse ungelöst zurückbleibt, frei von Phosphorsäure. Es löst sich, obgleich etwas schwer, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es hat sich während des Schmelzens etwas Superoxyd gebildet; beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure erzeugt sich daher freies Chlor, jedoch nur in einer sehr geringen Menge. — Durch Erhitzen in Wasserstoffgas kann es reducirt werden.

Trennung der Phosphorsäure vom Zinkoxyd. — Aufser durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Schwefelammonium gelingt diese Trennung sehr gut durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron.

Trennung der Phosphorsäure vom Manganoxydul. — Diese Trennung gelingt ebenfalls vollkommen durch Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Natron. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man einen braunen Rückstand, der sich in starker Chlorwasserstoffsäure mit dunkelbrauner Farbe auflöst, welche Lösung aber durch Erhitzen farblos wird. Sollte die Masse beim Behandeln mit Wasser eine durch Mangansäure grün

Digitized by Google

gefärbte Lösung geben, so kocht man sie vor dem Filtriren einige Zeit unter Zusatz von etwas Alkohol. Die Bildung von Mangansäure findet besonders statt, wenn kohlensaures Kali statt Natron angewendet wird, welches übrigens schon aus dem S. 513 angegebenen Grunde nicht zu empfehlen ist.

Das Mangan von der Phosphorsäure nach anderen Methoden zu trennen, gelingt oft nicht. Besonders ist die Scheidung vermittelst Schwefelammoniums nicht anzurathen. Wenn die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure vorhanden ist, fällt dadurch nicht die ganze Menge, und oft gar kein Schwefelmangan (Bd. I. S. 674). In einer Auflösung, die neben Manganoxydul Phosphorsäure enthält, entsteht nach Zusatz von Weinsteinsäure durch Ammoniak ein Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Manganoxydul.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Urans. — Schmelzt man phosphorsaures Uranoxyd mit kohlensaurem Alkali, so löst sich beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser stets etwas Uranoxyd auf. Durch Kochen des phosphorsauren Uranoxyds mit concentrirten Auflösungen von Kalihydrat wird keine vollständige Zersetzung bewirkt. Auch durch Schmelzen mit Barythydrat und Behandlung der geschmolzenen Masse mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, kann man nicht alles Uranoxyd auflösen.

Die Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd läfst sich aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali erreichen, wenn man gleichzeitig das Uranoxyd zu Uranoxydul reducirt. Dies geschieht am einfachsten durch Zusatz von Cyankalium. Man wendet die dreifache Menge von kohlensaurem Natron und von Cyankalium an und verfährt beim Schmelzen in einem Platintiegel mit denselben Vorsichtsmaafsregeln, die oben S. 534 bei der Trennung der Chromsäure von der Phosphorsäure beschrieben worden sind. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht und zu der Flüssigkeit etwas Chlorammonium gesetzt, weil dadurch das suspendirte Uranoxydul sich besser senkt, und die Flüssigkeit beim Filtriren nicht trübe durchs Filtrum geht. Man wäscht darauf das Uranoxydul mit Wasser aus, in welchem etwas Chlorammonium aufgelöst ist, wodurch das Auswaschen leichter bewirkt wird.

Die Flüssigkeit, welche vom Uranoxydul getrennt worden, und welche die ganze Menge des phosphorsauren Alkalis und aufserdem noch Cyankalium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, welche aber noch von einem Gehalte an Kali befreit werden mufs (S. 513). — Das getrocknete Uranoxydul

Digitized by Google

wird auf die S. 172 angegebene Weise von einem Gehalte an Alkali getrennt.

Statt des Gemenges von kohlensaurem Natron und Cyankalium verkohltes weinsteinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) anzuwenden, welcher Methode sich Werther zuerst bedient hat, ist weniger anzurathen, weil es umständlicher ist, und weil man dabei, besonders wenn man nicht gut gemengt hat oder zu stark erhitzt, den Platintiegel verderben kann. — Durch Glühen des phosphorsauren Uranoxyds in Wasserstoffgas und nachheriges Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron erreicht man häufig keine vollständige Trennung, weil dabei leicht wieder Uranoxyd gebildet wird, ähnlich wie bei der Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure (S. 535).

Löst man die Verbindung von Uranoxyd und Phosphorsäure in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit einer grofsen Menge von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich alles Uranoxyd auf. Will man nun aus der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen, so wird eine grofse Menge von kohlensaurer Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen, die oft gar keine Phosphorsäure enthält. Eine Trennung nach dieser Methode ist daher nicht zu erreichen.

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Phosphorsäure bildet mit mehreren Basen Verbindungen, die den reinen Basen so ähnlich sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Untersuchungen oft einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure ganz übersehen haben. Dies findet namentlich bei der Verbindung der Phosphorsäure mit der Yttererde und der Thonerde statt.

Eine Verbindung der Phosphorsäure mit der Yttererde kommt in der Natur vor. Um beide von einander zu trennen, hat Berzelius die Verbindung mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Es scheint hierbei aber keine vollständige Trennung statt gefunden zu haben, indem die im Wasser unlösliche Masse aufser Yttererde und etwas Eisenoxyd auch noch Phosphorsäure enthielt. Andererseits ist es auch möglich, dafs durch das kohlensaure Alkali etwas Yttererde aufgelöst wird. In jedem Falle giebt gewifs die oben beschriebene Methode vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers genauere Resultate und ist bei der Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde vorzugsweise anzuwenden. Auch vermittelst Molybdänsäure (S. 518) ist die Trennung vollständig.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Diese Trennung ist umständlich, da die phosphorsaure Thonerde sich gegen eine Auflösung von Kalihydrat und gegen andere Reagentien

fast eben so verhält, wie reine Thonerde. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden; die geschmolzene Masse kann sich oft ganz in Wasser auflösen.

Die Phosphorsäure kann aus der sauren Auflösung vermittelst der Molybdänsäure-Lösung (S. 518) abgeschieden werden, und in der filtrirten Flüssigkeit läfst sich die Thonerde nach Entfernung der überschüssigen Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffwasser (S. 519) auf die gewöhnliche Weise bestimmen.

Die Fällung der Phosphorsäure aus der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung vermittelst Chlormagnesium ist (S. 529) beschrieben. Es ist dann aber sehr umständlich, die Thonerde aus der filtrirten Lösung abzuscheiden, man mufs das vorhandene Chlorammonium durch kohlensaures Natron zersetzen, weil sich sonst beim spätern Erhitzen Chloraluminium verflüchtigen könnte, eindampfen, und den Rückstand beim Zutritt der Luft glühen, um die darin enthaltene Weinsteinsäure zu zerstören. Die gewöhnlich immer noch kohlehaltige geglühte Masse wird mit starker Chlorwasserstoffsäure gekocht, die ungelöste Kohle entweder beim Zutritt der Luft verbrannt, oder, was besser ist, mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali geschmolzen, um die in der Kohle enthaltene Thonerde zu erhalten. Im letzteren Falle löst sich die Thonerde, nachdem man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt hat, leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Die Thonerde hingegen, welche man durch Glühen der kohlehaltigen Masse erhalten hat, ist so schwer in Chlorwasserstoffsäure löslich, dafs es vorzuziehen ist, sie in einem Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen. Die geschmolzene Masse löst sich in Wasser vollständig. In der Auflösung wird die Thonerde von der Magnesia getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Die frühere, von Berzelius vorgeschlagene Methode der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde ist folgende: Die fein gepulverte und gewogene Verbindung wird mit höchst feiner, reiner Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron gemengt, und in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die zu untersuchende Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so nimmt man zu zwei Gewichtstheilen derselben $1\frac{1}{2}$ Theile Kieselsäure und 6 Theile kohlensaures Natron. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, pafst hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch auch fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Das Ganze, wenn man die Substanzen in dem oben angeführten Verhältnisse genommen hat, schmilzt nicht, sondern sintert nur zusammen, es ist aber nichts desto weniger eine vollständige Zersetzung erfolgt. Die geglühte Masse

digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und wäscht es mit Wasser aus, es besteht aus Kieselsäure verbunden mit Thonerde und Natron. In der Auflösung befindet sich die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron, so wie etwas kieselsaures Natron.

Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, dampft auf einem Wasserbade bis zur vollständigen Trocknifs ein, behandelt die Masse mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die ungelöste Kieselsäure ab und fällt aus der Lösung phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Sollte die Menge der ungelösten Kieselsäure beträchtlich sein, so mufs daraus eine geringe Menge Phosphorsäure noch ausgezogen werden, was am bequemsten mit Fluorwasserstoffsäure geschieht (S. 539).

Die zuerst ungelöst gebliebene Masse übergiefst man mit Chlorwasserstoffsäure und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale im Wasserbade bis zur vollkommenen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockene Masse erwärmt man mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück; aus der filtrirten Lösung wird die Thonerde auf gewöhnliche Weise gefällt.

Fuchs hat sich einer ähnlichen Methode der Trennung bedient. Er löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von Kalihydrat auf, und setzt kieselsaures Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu. Es bildet sich dadurch eine dicke schleimige Masse, die man mit Wasser verdünnt und darauf bis zum Sieden erhitzt. Dann setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht, während die Phosphorsäure aufgelöst bleibt. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei der Methode von Berzelius.

Wenn phosphorsaure Thonerde nach der oben S. 524 beschriebenen Methode mit Salpetersäure und Quecksilber behandelt und der trockene Rückstand mit Wasser ausgezogen wird, so läuft die Flüssigkeit fortwährend trübe durchs Filtrum, und es bleibt eine bedeutende Menge Thonerde bei dem phosphorsauren Quecksilberoxydul. Wenn man dasselbe dann auf die S. 525 beschriebene Weise mit kohlensaurem Natron schmelzt, so wird, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, auch die Thonerde aufgelöst. In diesem Falle mufs man dieselbe vermittelst Weinsteinsäure zu trennen suchen, oder man glüht, was wohl besser ist, das thonerdehaltige phosphorsaure Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Natron und einem Zusatze von Kieselsäure, und behandelt die geglühte Masse auf die oben angeführte Art.

Es kann dagegen die Phosphorsäure von der Thonerde sehr gut in Lösungen durch salpetersaures Quecksilberoxydul getrennt werden. Zu dem Ende mufs die Verbindung in Salpetersäure gelöst werden.

Digitized by Google

Man neutralisirt die Lösung so genau wie möglich durch Kalihydrat, und setzt darauf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt, und mit Wasser ausgewaschen, das etwas salpetersaures Quecksilberoxydul enthält. Der Niederschlag des phosphorsauren Quecksilberoxyduls wird so behandelt, wie es S. 525 ausführlich erörtert worden ist. In der filtrirten Flüssigkeit ist die Thonerde enthalten; man fällt zuerst den gröfsten Theil des darin gelösten Quecksilbers durch Chlorwasserstoffsäure, und das noch nicht gefällte, das als Oxyd sich aufgelöst hat, durch Schwefelwasserstoffwasser. In der filtrirten Lösung wird die Thonerde nach bekannten Methoden bestimmt.

Ist Thonerde mit Eisenoxyd an Phosphorsäure gebunden, so können nach Auflösung der Verbindung in Salpetersäure, beide Basen von der Phosphorsäure gemeinschaftlich auf diese Weise getrennt werden. Auch andere Basen können noch vorhanden sein, aber nicht alkalische Erden, namentlich nicht Kalkerde.

Fresenius hat folgende Trennung der Thonerde von der Phosphorsäure vorgeschlagen: Man fällt die saure Auflösung durch Ammoniak, wobei man einen grofsen Ueberschufs desselben vermeidet, und fügt Chlorbaryum hinzu, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Nach einigem Digeriren wird filtrirt. Der Niederschlag enthält alle Thonerde und alle Phosphorsäure, letztere theils an Thonerde, theils an Baryterde gebunden; er wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen, und in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man sättigt die Lösung mit kohlensaurer Baryterde in der Wärme, fügt Kali- oder Natronhydratauflösung im Ueberschufs hinzu, erwärmt damit, fällt die etwa in der Auflösung befindliche Baryterde durch kohlensaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in der Lösung, und alle Phosphorsäure im Niederschlage. Man löst letzteren in Chlorwasserstoffsäure, fällt die Baryterde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und schlägt in der filtrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder.

Enthält eine Lösung neben Thonerde Phosphorsäure, so kann man die Thonerde auch auf folgende Weise bestimmen. Man versetzt die saure Auflösung mit Ammoniak so lange, als dies geschehen kann, ohne dafs ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt eine hinreichende Menge phosphorsaures Natron hinzu und erhitzt nach Zusatz von essigsaurem Natron bis zum anfangenden Kochen. Es wird dadurch phosphorsaure Thonerde von der Zusammensetzung AlO^3PO^5 gefällt, welche nach dem Auswaschen geglüht und gewogen wird.

Bei Gegenwart von viel Phosphorsäure und wenig Thonerde kann aus der Lösung ohne Zusatz von phosphorsaurem Natron phos-

Digitized by Google

phorsaure Thonerde abgeschieden werden, so dafs dann auch die Phosphorsäure noch bestimmt werden kann. Es ist dabei so zu verfahren, wie S. 538 angegeben ist, besonders wenn auch alkalische Erden vorhanden sind.

Man hat vorgeschlagen, die Verbindung der Phosphorsäure mit der Thonerde durch Schwefelsäure zu zersetzen, sodann schwefelsaures Kali hinzuzufügen, und durch Alkohol den entstandenen Alaun von der freien Phosphorsäure zu scheiden. Es ist indessen nicht möglich, auf diese Weise eine vollständige Trennung zu bewirken; die Mengung von Alaun und von schwefelsaurem Alkali, welche durch Alkohol ausgeschieden wird, enthält immer noch kleine Mengen von Phosphorsäure.

Trennung der Phosphorsäure von der Magnesia. — Die beste Methode, die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Magnesia zu zerlegen, ist unstreitig die vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers (S. 524). In einigen Fällen läfst sich auch mit Vortheil salpetersaures Silberoxyd anwenden (S. 516).

Die Trennung der Magnesia von der Phosphorsäure läfst sich nicht vollständig ausführen durch blofse Schwefelsäure und Alkohol, wohl aber wenn man aufserdem noch schwefelsaures Ammoniak anwendet; das Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia ist weniger löslich in verdünntem Alkohol, als die schwefelsaure Magnesia. Es kann auf folgende Weise verfahren werden. Man löst die feste Verbindung der Phosphorsäure mit Magnesia in der eben hinreichenden Menge mäfsig verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf, setzt Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben darnach riecht, und dann wieder Schwefelsäure, und zwar etwas mehr, als nothwendig ist, um den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen. Zu dieser Lösung, welche nur ein geringes Volumen einnimmt, setzt man in nicht zu kurzer Zeit hintereinander unter Umrühren absoluten Alkohol, anfangs in kleineren Portionen, damit die Abscheidung des Doppelsalzes nur allmälig und nicht plötzlich vor sich geht. Wenn man etwa das 6- bis 10fache Volumen Alkohol anwendet, so ist die Magnesia nach einigen Stunden vollständig gefällt, man filtrirt alsdann und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Phosphorsäure mehr enthält, was bei dem angegebenen Verfahren nicht sehr lange dauert. Die Methode giebt genaue Resultate und ist in der Ausführung bequem; in dem Niederschlag, der sich in Wasser vollständig auflöst, kann die Magnesia auf gewöhnliche Weise bestimmt werden, wie auch die Phosphorsäure in der Auflösung nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser, wobei jedoch die Gegenwart der Schwefelsäure zu berücksichtigen ist (S. 513). Wenn die Phosphorsäure nicht als

Digitized by Google

ᶜPhosphorsäure vorhanden ist, so versetzt man nach dem ersten Auflösen in etwas Schwefelsäure die Lösung mit einer gröſsern Menge Chlorwasserstoffsäure und dampft nach längerem Erhitzen auf einem Wasserbade ab, bis alle Chlorwasserstoffsäure wieder verflüchtigt ist.

Wenn in einer sauren Auflösung Magnesia und Phosphorsäure enthalten sind, und letztere ist von der Modification ᶜ, so wird durch Ammoniak phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt (vergl. S. 512), welche nach dem Glühen die Zusammensetzung $2MgO+PO^5$ hat. War in der Lösung mehr Magnesia enthalten, als diesem Verhältniſs zwischen Magnesia und Phosphorsäure entspricht, so findet sich dieser Ueberschuſs in der abfiltrirten Flüssigkeit, und kann durch Zusetzen von phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten werden. War hingegen in der Lösung ein Ueberschuſs von Phosphorsäure enthalten, so ist dieser in der filtrirten Flüssigkeit; er kann durch Zusetzen von Chlormagnesium als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen werden.

Durch Schmelzen mit einem Ueberschuſs von kohlensaurem Alkali bei hoher Temperatur können die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia zerlegt werden (S. 515). Wenn man die geschmolzene Masse dann mit heiſsem Wasser behandelt, so bleibt die ganze Menge des Magnesia zurück, welche mit heiſsem Wasser ausgewaschen werden muſs, und die ganze Menge der Phosphorsäure ist als ᶜPhosphorsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit.

Vermuthet man in einer geglühten pyrophosphorsauren Magnesia etwas Thonerde, so kann man sie durch längeres Erhitzen mit einem Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure auflösen (S. 515), vorsichtig mit Ammoniak versetzen, bis eben ein Niederschlag entsteht, denselben durch wenig Chlorwasserstoffsäure wieder auflösen und eine kleine Menge essigsaures Ammoniak hinzusetzen. Bildet sich dadurch ein wie Thonerde aussehender Niederschlag (S. 539), so setzt man, wenn die Phosphorsäure bestimmt werden soll, wieder etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt nach Zusatz von Weinsteinsäure phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (S. 529). Soll die Magnesia bestimmt werden, so filtrirt man den durch essigsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde ab, und fällt dann nach Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron wieder mit Ammoniak. — Ist statt Thonerde etwas Kalkerde in der pyrophosphorsauren Magnesia enthalten, so fügt man nach dem Zusatz des essigsauren Ammoniaks noch etwas oxalsaures Ammoniak zur Lösung, wodurch nach einiger Zeit oxalsaure Kalkerde abgeschieden wird (S. 550). — Wenn eine geglühte pyrophosphorsaure Magnesia beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure sich nicht vollständig auflöst, so schmelzt man den unlöslichen Rückstand mit kohlensaurem

Digitized by Google

Alkali, wodurch er in Chlorwasserstoffsäure löslich wird. Etwa vorhandene Kieselsäure wird durch Abdampfen zur Trocknifs unlöslich gemacht.

Ist die phosphorsaure Magnesia in einer sauren Auflösung, so kann sie durch kohlensaure Baryterde vollständig zerlegt werden. Man setzt einen Ueberschufs von letzterer hinzu, und läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in Berührung; man filtrirt darauf und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Phosphorsäure; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die aufgelöste Baryterde vorsichtig durch Schwefelsäure abgeschieden, worauf die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden kann.

Die vom Niederschlage getrennte und durch Schwefelsäure von der Baryterde befreite Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Magnesia, welche ebenfalls als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen werden kann.

Diese Methode giebt ein genaues Resultat, und kann mit Vortheil angewandt werden, wenn neben der Magnesia noch andere starke Basen vorhanden sind, welche von der kohlensauren Baryterde nicht gefällt werden. Diese werden dann gemeinschaftlich mit der Magnesia von der Phosphorsäure auf diese Weise getrennt.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde. — Gewöhnlich wird die Trennung vermittelst Schwefelsäure und Alkohol ausgeführt. Man löst die Verbindung unter Erwärmen in wenig Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, setzt zu der etwas verdünnten Lösung eine genügende Menge verdünnter Schwefelsäure, um alle vorhandene Kalkerde in schwefelsaure Kalkerde überzuführen, und fügt dann vor und nach Alkohol hinzu. Die Menge desselben mufs um so gröfser sein, je mehr Säure man zur Auflösung der Verbindung verwendet hat, bei richtigem Verfahren ist das $1\frac{1}{2}$fache bis 2fache Volumen ausreichend. Wenn die Lösung aber sehr sauer ist, so entfernt man den Ueberschufs der Säure durch Eindampfen oder durch Neutralisiren mit Ammoniak; eine stark verdünnte Lösung wird vor dem Fällen durch Eindampfen concentrirt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, so versetzt man eine kleine Probe der klaren Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol, sie bleibt klar, wenn der zugesetzte Alkohol ausreichend ist; dann läfst man einen Tropfen Schwefelsäure hineinfallen, wodurch ebenfalls keine Trübung entstehen darf. Man fügt die Probe wieder der Lösung zu, läfst noch einige Stunden stehen, weil die Abscheidung der schwefelsauren Kalkerde nicht plötzlich erfolgt, und filtrirt dann den Niederschlag, der mit einem Gemisch von etwa 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen schwach ge-

Digitized by Google

glüht und gewogen wird. Aus der abfiltrirten Lösung wird nach Zusatz von Wasser die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, welche aber noch von einem Gehalt an Schwefelsäure befreit werden mufs (S. 513).

Enthält die zu untersuchende Verbindung nicht 'Phosphorsäure, so löst man sie in einer gröfsern Menge Säure auf, erhitzt die Lösung längere Zeit, um die Umwandlung in 'Phosphorsäure zu bewirken, entfernt den gröfsten Theil der Säure durch Eindampfen und verfährt auf die angegebene Weise.

Durch Salpetersäure und metallisches Quecksilber kann die Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde sehr gut bewirkt werden (S. 524). Es gelingt aber nicht, aus der möglichst wenig salpetersauren Auflösung der phosphorsauren Kalkerde durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sämmtliche Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul abzuscheiden; auch wenn man nach der Fällung noch vorsichtig Alkalihydrat hinzugefügt, so dafs etwas Quecksilberoxydul gefällt wird, so sind dennoch in der abfiltrirten Lösung kleine Mengen von Phosphorsäure enthalten.

In vielen Fällen läfst sich die Trennung der Kalkerde von der Phosphorsäure vortheilhaft vermittelst Oxalsäure ausführen. Man löst die phosphorsaure Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, setzt Ammoniak hinzu bis die Lösung schwach alkalisch reagirt, löst den entstandenen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf durch allmäliges Hinzufügen von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung durch oxalsaures Ammoniak oxalsaure Kalkerde. Frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde ist in verdünnter Essigsäure leicht löslich, kann aber aus einer solchen Lösung beim Erwärmen, besonders bei Gegenwart von essigsauren Salzen, theilweise gefällt werden. Die oxalsaure Kalkerde scheidet sich aus der essigsauren Lösung zwar langsam ab, aber vollständig, wenn die Menge der vorhandenen freien Essigsäure nicht übermäfsig grofs ist. Wenn Magnesia vorhanden ist, so bleibt diese mit der Phosphorsäure in Auflösung. Bei Gegenwart von etwas Thonerde oder Eisenoxyd gelingt es nicht, durch Essigsäure eine klare Lösung zu erhalten, es bleibt dann phosphorsaure Thonerde oder phosphorsaures Eisenoxyd ungelöst (S. 538).

Wenn 'Phosphorsäure und Kalkerde in einer Flüssigkeit enthalten sind, so wird durch ein Uebermaafs von Ammoniak immer die Verbindung $3CaO + PO^5$ gefällt, welche nach dem Auswaschen und Glühen gewogen werden kann.

Der Niederschlag ist in reinem Wasser etwas löslich und in einem nicht ganz geringen Maafse in der Lösung ammoniakalischer Salze, namentlich in der von Chlorammonium, verliert aber seine Löslichkeit

Digitized by Google

durch einen Zusatz von freiem Ammoniak. Man mufs daher die durch Ammoniak gefällte phosphorsaure Kalkerde mit verdünntem Ammoniak auswaschen, wobei jedoch zu beachten ist, dafs sich dann, wenn überschüssige Kalkerde vorhanden ist, leicht etwas kohlensaure Kalkerde mit ausscheiden kann. Da der Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit ist, so ist es oft am besten, wenn die Menge desselben nur einigermaafsen bedeutend ist, ihn in einer Flasche durch Decantiren auszuwaschen, und das decantirte Wasser zu filtriren.

Auch die weifsgebrannten Knochen, welche wesentlich aus der phosphorsauren Kalkerde $3CaO + PO^5$ bestehen, lösen sich im gepulverten Zustande in einem geringen Maafse in Wasser auf, und das ist auch der Fall, wenn sie einer Weifsglühhitze ausgesetzt worden sind.

Ist die Fällung bei einem Ueberschufs von Kalkerde bewirkt worden, so findet sich dieser in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, und kann nach bekannten Methoden bestimmt werden. Ebenso kann ein Ueberschufs von Phosphorsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden.

Es ist schon Theil I, S. 683 erwähnt worden, dafs die phosphorsaure Kalkerde weder auf nassem Wege durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali, noch durch Schmelzen mit demselben vollständig zerlegt werden kann.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde und der Magnesia. Untersuchung der Knochen und des sogenannten sauren phosphorsauren Kalkes. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde und der Magnesia kommt häufig vor; namentlich ist die Phosphorsäure mit diesen beiden Basen in den Knochen enthalten.

Aufser durch Molybdänsäure (S. 518) und durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure (S. 524) läfst sich die Trennung, und zwar bequemer, auf folgende Weise ausführen. Man löst die Verbindung in einem geringen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, tropft Ammoniak hinzu bis eben ein geringer bleibender Niederschlag entsteht und setzt dann wieder einige CC. der Säure hinzu. Diese nur einen geringen Ueberschufs an freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung vermischt man unter Umrühren allmälig mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, etwa gleich der doppelten Menge der ursprünglichen Substanz, und bewirkt dann die vollständige Fällung der Kalkerde und der Magnesia durch allmäliges Hinzufügen von absolutem Alkohol (S. 547). Wegen der anzuwendenden etwas grofsen Menge von Alkohol darf die Lösung vor dem Hinzufügen desselben nicht zu verdünnt sein. Den mit absolutem Alkohol ausgewaschenen Nieder-

Digitized by Google

schlag, welcher keine oder doch nur eine unbedeutende Spur Phosphorsäure enthält, kann man in Wasser unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auflösen, und in der Lösung auf gewöhnliche Weise Kalkerde und Magnesia bestimmen. Aus der alkoholischen Lösung kann nach Zusatz von Wasser phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden. S. 547.

Die Untersuchung läfst sich auch so ausführen, dafs man aus der essigsauren Lösung vermittelst oxalsauren Ammoniaks oxalsaure Kalkerde fällt (S. 550), und dann durch einen Ueberschufs von Ammoniak phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, gebildet aus der vorhandenen Phosphorsäure und der vorhandenen Magnesia, abscheidet. In der filtrirten Flüssigkeit ist nun noch entweder Phosphorsäure oder Magnesia enthalten. Im erstern Fall bestimmt man die Phosphorsäure, im andern Fall die Magnesia auf die gewöhnliche Weise.

Wenn in einer Verbindung oder in einer Lösung Kalkerde in grofser Menge, wenig Magnesia und so viel Phosphorsäure enthalten ist, dafs sie nicht mit der ganzen Menge der Kalkerde die Verbindung $3CaO + PO^5$ zu bilden vermag, wie dies in den Knochen der Fall ist, so ist oft die Analyse auf folgende Weise bewerkstelligt worden: Man löst die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder auch in Salpetersäure auf, und fällt durch Uebersättigung mit Ammoniak phosphorsaure Kalkerde von der angeführten Zusammensetzung. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen; in der filtrirten Flüssigkeit wird die darin enthaltene Kalkerde durch Oxalsäure gefällt, worauf in der von der oxalsauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgeschieden wird.

Durch diesen Gang der Untersuchung erhält man indessen unrichtige Resultate. Denn durch Ammoniak wird neben phosphorsaurer Kalkerde auch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, wenn auch Kalkerde gegen die Phosphorsäure im Ueberschufs vorhanden war.

Wenn in der Verbindung der Phosphorsäure mit der Magnesia und der Kalkerde ein Theil der letzteren mit Kohlensäure verbunden ist, wie dies in den Knochen der Fall ist, so geschieht die Lösung der fein gepulverten Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure in einem Apparat, in welchem die entweichende Kohlensäure ihrem Gewicht nach bestimmt werden kann. (Diese Apparate werden weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure (Artikel Kohle) beschrieben werden.) Enthielt die Verbindung noch freie Kohle, wie dies bei der Knochenkohle der Fall ist, so bleibt diese ungelöst, wird abfiltrirt und ausgewaschen. Die saure Auflösung wird dann auf die Weise untersucht, wie es oben ausführlich erörtert worden ist. Aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure berechnet man die der kohlensauren Kalkerde, die Phosphorsäure war an Kalk-

Digitized by Google

erde und an Magnesia gebunden als $3CaO + PO^5$ und $3MgO + PO^5$ in der Verbindung enthalten. Bleibt dann nach der Berechnung noch eine bedeutende Menge von Kalkerde übrig, so war diese (wie dies bei der zum Entfärben unbrauchbaren Knochenkohle gewöhnlich der Fall ist), als freie Kalkerde in der Verbindung enthalten. Es ist hierbei zu bemerken, dafs in den Knochen kleine Mengen von Fluor als Fluorcalcium enthalten sind. (Von der Bestimmung des Fluors in phosphorsauren Verbindungen kann erst später beim Artikel Fluor die Rede sein.)

Eine Modification dieses Ganges der Untersuchung ist bei der Analyse der käuflichen Verbindungen, welche als Dünger im Handel vorkommen, einzuschlagen. In diesen ist durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure die phosphorsaure Kalkerde gewöhnlich (nach Webers Untersuchungen) fast vollständig zersetzt, und sie bestehen daher aus schwefelsaurer Kalkerde oder aus Chlorcalcium oder aus beiden Salzen, gemengt mit freier Phosphorsäure. Sie enthalten gewöhnlich nur geringe Mengen von unzersetzter phosphorsaurer Kalkerde. Eine saure phosphorsaure Kalkerde ist in denselben keinesweges vorhanden, da freie Phosphorsäure im verdünnten Zustand und bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht oder sehr wenig lösend wirkt auf phosphorsaure Kalkerde, die vorher geglüht worden ist.

Um sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit von freier Schwefelsäure in diesen Verbindungen zu überzeugen, behandelt man dieselben mit Alkohol, und filtrirt nach einigen Stunden. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach hinreichender Verdünnung mit Wasser durch Chlorbaryum geprüft. Die Gegenwart der freien Chlorwasserstoffsäure findet man unmittelbar, indem man, ohne zu erwärmen, über das trockne Präparat einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab bringt, durch das Erscheinen von weifsen Nebeln. Diese erscheinen (wenn bei der Bereitung Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist) sogleich, wenn man das Präparat dabei erwärmt, indem die freie Phosphorsäure dann auf das Chlorcalcium zersetzend einwirkt.

Da der Werth der Verbindung sich nach dem Gehalte der darin enthaltenen Phosphorsäure richtet, so reicht eine Bestimmung derselben als $3CaO + PO^5$ schon zu vielen technischen Zwecken hin. Weil das trockene Präparat kein vollkommen gleichartiges Gemenge ist, so ist es nicht rathsam, zu wenig davon zur Untersuchung zu nehmen. Es ist nach Weber am zweckmäfsigsten, 10 Grm. der Verbindung so lange mit Wasser auszuwaschen, bis Ammoniak keine Fällung im Waschwasser mehr hervorbringt, die Flüssigkeit bis zu einem Liter zu verdünnen, und davon 100 CC. zur weiteren Untersuchung zu nehmen. Man fällt aus dieser Portion nach Zusatz von Chlorcalcium

Digitized by Google

durch Ammoniak die Phosphorsäure als $3CaO + PO^5$, filtrirt den Niederschlag beim Ausschlufs der Luft und wäscht ihn mit Wasser, dem man Ammoniak hinzugefügt hat, aus. Der Zusatz von Chlorcalcium ist nothwendig, weil die schwefelsaure Kalkerde, welche in dem Präparate enthalten ist, falls es vermittelst Schwefelsäure bereitet ist, in Wasser nicht hinreichend löslich ist.

Will man indessen die Phosphorsäure mit einer gröfseren Genauigkeit bestimmen, und überhaupt alle Bestandtheile der Lösung ihrer Menge nach finden, so bestimmt man in einer gemessenen Portion der Lösung das Chlor vermittelst salpetersauren Silberoxyds, in einer zweiten Portion nach sehr starker Verdünnung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, und scheidet aus einer dritten die Phosphorsäure vermittelst Molybdänsäure ab. Aus der vom phosphormolybdänsauren Ammoniak filtrirten Lösung entfernt man die Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffwasser und bestimmt dann die Basen auf die gewöhnliche Weise. Will man die Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks vermeiden, oder ist man nicht von der Reinheit desselben überzeugt, so kann man auch durch Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak und Alkohol aus der Lösung die Kalkerde und die Magnesia fällen (S. 551), oder aus der essigsauren Lösung die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak abscheiden (S. 552), dann durch Zusatz von Ammoniak phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen und endlich in der filtrirten Lösung die Hauptmenge der Phosphorsäure vermittelst Chlormagnesium bestimmen. Sollte bei diesem Verfahren durch Zusatz des essigsauren Ammoniaks eine geringe Trübung entstehen, so kann diese von etwas phosphorsaurem Eisenoxyd herrühren, das in der verdünnten Essigsäure nicht löslich ist (S. 538).

Der mit Wasser ausgewaschene Rückstand des Präparats enthält unzersetzte phosphorsaure Kalkerde, schwefelsaure Kalkerde, und zwar in wechselnden Mengen, je nachdem man längere oder kürzere Zeit ausgewaschen hat, und dann Kohle, Sand und Eisenoxyd. Man behandelt ihn in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure, wobei phosphorsaure Kalkerde, Eisenoxyd und schwefelsaure Kalkerde aufgelöst werden, während Kohle und Sand ungelöst zurückbleiben. Die filtrirte Lösung verdünnt man bis zu einem bestimmten Volumen, fällt aus einer kleinern gemessenen Portion nach sehr starker Verdünnung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, und übersättigt die gröfsere Portion durch Ammoniak, wodurch phosphorsaure Kalkerde mit Eisenoxyd niedergeschlagen werden. Der Niederschlag ist gering, und um so geringer, je vollständiger die angewandten Knochen oder die Knochenkohle durch Säuren zersetzt worden waren. Will man die Zusammensetzung des Niederschlags ermitteln, so geschieht dies am

Digitized by Google

zweckmäfsigsten durch Molybdänsäure oder vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers. In der von diesem Niederschlage filtrirten Flüssigkeit ist nur noch Kalkerde enthalten, welche auf die gewöhnliche Weise bestimmt wird.

Trennung der Phosphorsäure von der Strontianerde. — Diese Trennung kann nach Lösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol, wie die der Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde (S. 549) bewirkt werden. Man kann hierbei einen verdünnteren Alkohol anwenden, da die schwefelsaure Strontianerde auch in verdünntem Alkohol unauflöslich ist.

Die genauesten Resultate erhält man unstreitig, wenn die Verbindung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber auf die oben S. 524 beschriebene Methode zerlegt wird.

Wird phosphorsaure Strontianerde aus einer sauren Lösung durch Ammoniak gefällt, bei erhöhter Temperatur oder bei gewöhnlicher, so ist der Niederschlag auf ähnliche Weise, wie die unter gleichen Umständen erhaltene phosphorsaure Baryterde zusammengesetzt (S. 556). Er ist in Wasser etwas löslich, noch mehr aber in den Lösungen ammoniakalischer Salze; aus beiden Lösungen wird er indessen durch Ammoniak gefällt. Er mufs daher mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Die phosphorsaure Strontianerde wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron mehr als die phosphorsaure Kalkerde, aber doch nicht ganz vollständig zersetzt.

Trennung der Phosphorsäure von der Baryterde. — Nach Lösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure, nicht in Salpetersäure, wird durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. In der filtrirten Lösung fällt man unmittelbar die darin enthaltene Phosphorsäure, wenn dieselbe von der Modification ^{c} ist, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche jedoch etwas Schwefelsäure enthalten kann (S. 513). Bei Gegenwart von ^{a}Phosphorsäure kann nach Scherer die Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig durch Schwefelsäure ausgeschieden werden; durch längeres Kochen indessen erfolgt die völlige Ausscheidung.

Die phosphorsaure Baryterde wird mehr als die phosphorsaure Kalkerde, und auch als die phosphorsaure Strontianerde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt, aber doch schwer ganz vollständig.

Wird phosphorsaure Baryterde aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag in reinem Wasser nicht unbeträchtlich löslich, mehr indessen noch in den Lösungen ammo-

Digitized by Google

niakalischer Salze. Durch Ammoniak wird er indessen aus beiden Lösungen so vollständig gefällt, dafs nur höchst geringe Spuren von Baryterde aufgelöst bleiben. Er mufs mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Wenn die Lösung Chlorwasserstoffsäure enthielt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von phosphorsaurer Baryterde mit Chlorbaryum.

Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien. — In vielen Fällen läfst sich diese Trennung vortheilhaft durch salpetersaures Silberoxyd ausführen auf die S. 516 beschriebene Weise. Statt eine geringe Menge freier Säure durch Abdampfen zu vertreiben, kann man dieselbe auch durch Zusatz von kohlensaurem Silberoxyd neutralisiren, es geht dann aber nicht an, die Phosphorsäure durch Wägen des phosphorsauren Silberoxyds zu bestimmen. Sehr gute Resultate erhält man durch Behandeln der Lösung der phosphorsauren Alkalien mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber (S. 524).

Die Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure sind besonders bequem nach dieser Methode zu untersuchen, da sie zum Theil in Wasser sehr schwer löslich sind.

Auch die in Wasser unlöslichen Verbindungen der phosphorsauren Alkalien mit der phosphorsauren Kalkerde und der phosphorsauren Magnesia werden am besten analysirt, wenn man sie in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit metallischem Quecksilber behandelt.

Die Verbindungen der Alkalien mit der Phosphorsäure können indessen, wenn sie aufgelöst sind und keine freie Säure enthalten, leichter noch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zerlegt werden. Ein festes alkalisches Salz der Phosphorsäure wird mit etwas mehr als der dreifachen Menge von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul ($3\,Hg^2O + 2\,NO^5 + 2\,HO$) im fein geriebenen Zustand gemengt; das Gemenge wird darauf mit Wasser zu einem Brei angerührt, einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser übergossen. Wenn auch das Salz der Phosphorsäure ein saures ist, so wird es auf diese Weise durch das basische Quecksilberoxydulsalz gänzlich zerlegt. Man filtrirt darauf das Ungelöste und wäscht es mit Wasser aus, in welchem eine geringe Menge von salpetersaurem Quecksilberoxydul aufgelöst worden ist. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Quecksilber durch Chlorwasserstoffsäure, und etwas Schwefelwasserstoffwasser oder auf andere Weise entfernt, und das Alkali am besten als schwefelsaures bestimmt. Den ungelösten Rückstand behandelt man, wie es früher schon angegeben worden ist (S. 525).

Ist das phosphorsaure Alkali in einer chlorwasserstoffsauren oder salpetersauren Lösung, so wird dieselbe durch Abdampfen auf einem Wasserbade von der freien Säure befreit. Ist dagegen viel Schwefel-

Digitized by Google

säure in der Lösung, so darf die Schwefelsäure nicht durch stärkeres Erhitzen abgedampft werden, weil sich mit den Schwefelsäuredämpfen immer etwas Phosphorsäure verflüchtigt, und zwar um so mehr, je mehr Phosphorsäure vorhanden ist. Es ist dann nicht rathsam, diese Methode anzuwenden, weil die Menge des unlöslichen Rückstandes zu bedeutend werden würde. In diesem Falle bewirkt man die Trennung besser nach Zusatz von Eisenchlorid und Neutralisation mit Ammoniak durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak (S. 522), oder auch, wenn die Menge der Phosphorsäure gering ist, durch molybdänsaures Ammoniak.

Eine fernere häufig angewendete Methode ist die, dafs man zur Auflösung des phosphorsauren Salzes in Wasser einen Ueberschufs einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt. Die Phosphorsäure wird dadurch als phosphorsaures Bleioxyd gänzlich gefällt, selbst wenn die zu analysirende Verbindung eine saure gewesen ist, da das Bleioxydsalz in Essigsäure unlöslich ist. Es ist indessen doch anzurathen, in diesem Falle etwas Ammoniak hinzuzusetzen. Nach dem Erwärmen des Ganzen wird der Niederschlag abfiltrirt (S. 524). — Aus der vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen; es ist indessen besser, wenigstens mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Bleioxyd gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und erhitzt den Rückstand; derselbe besteht aus kohlensaurem Alkali, wenn die Substanz keine andere Säure als Phosphorsäure enthielt. Bei Gegenwart von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure kann auch von diesen Säuren mehr oder weniger in dem Rückstand enthalten sein.

Trennung der Phosphorsäure, wenn dieselbe zugleich mit starken und schwachen Basen verbunden ist. — In allen Fällen läfst sich aus der sauren Lösung, nachdem sie, wenn nöthig, mit Schwefelwasserstoff behandelt ist, die Phosphorsäure durch Molybdänsäure abscheiden, und dann kann nach der Entfernung der Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffwasser (S. 519) die weitere Analyse auf die gewöhnliche Weise ausgeführt werden, wobei jedoch, wenn Platingefäfse angewendet werden, die Anwesenheit der Salpetersäure nicht vergessen werden darf.

Bei Abwesenheit von Thonerde kann man das S. 524 beschriebene Verfahren befolgen, und die Phosphorsäure mit metallischem Quecksilber und Salpetersäure abscheiden.

Digitized by Google

Es ist schon oben S. 531 und 549 erwähnt worden, dafs die starken Basen, die Alkalien, die alkalischen Erden, so wie die Magnesia und andere durch kohlensaure Baryterde von der Phosphorsäure geschieden werden können; zugleich aber werden gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure die schwachen Basen, die Thonerde, das Eisenoxyd und andere gefällt, und von den starken getrennt. Es ist dann aber sowohl aus der Lösung als aus dem Rückstande die überschüssige Baryterde zu entfernen, was umständlich und bei Gegenwart von Kalkerde und Alkalien auch mit Verlusten verknüpft ist.

Wenn die Menge der vorhandenen Phosphorsäure gegen die des Eisenoxyds oder der Thonerde gering ist, so kann man denselben Erfolg wie durch kohlensauren Baryt dadurch erreichen, dafs man die Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, als es eben möglich ist, ohne dadurch einen bleibenden Niederschlag hervorzubringen, darauf essigsaures Ammoniak hinzufügt und schnell bis zum Kochen erhitzt. Längeres Kochen macht bei Gegenwart von viel Thonerde dieselbe schleimig, so dafs dann das Filtriren sehr schlecht geht. Den entstandenen Niederschlag, welcher das Eisenoxyd, die Phosphorsäure und die Thonerde enthält, filtrirt man nach kurzem Stehen, wenn er sich etwas abgesetzt hat, und wäscht ihn mit heifsem Wasser aus. Die abfiltrirte Lösung erhitzt man bis zum Kochen, fügt tropfenweise Ammoniak hinzu, bis sie eben alkalisch ist und läfst sie dann einige Zeit stehen, um zu sehen, ob sich noch Thonerde ausscheidet, was besonders eintritt, wenn die Lösung etwas viel freie Essigsäure enthielt oder beim Filtriren kalt geworden war. Diesen Niederschlag von Thonerde sammelt man auf ein besonderes Filtrum. In der Lösung können die starken Basen auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden. Die Untersuchung des Niederschlags von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure geschieht am sichersten auf die Weise, dafs man ihn in etwas Salpetersäure auflöst, die Phosphorsäure durch Molybdänsäure abscheidet und die überschüssige Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffwasser entfernt; die Lösung enthält dann Eisenoxydul und Thonerde, welche wie früher beschrieben bestimmt werden. Man kann auch die Auflösung des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure bis zu einem bestimmten Volumen verdünnen, und in einem gemessenen Theil das Eisen maafsanalytisch bestimmen, aus einem zweiten Theil die Phosphorsäure nach Zusatz von Weinsteinsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen (S. 529) und aus einem dritten Theil, nach Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde durch Kali, auf S. 546 angegebene Weise phosphorsaure Thonerde abscheiden.

Wenn die Menge der Phosphorsäure gröfser ist, so kann man durch Fällung mit essigsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur

phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde abscheiden, und in dem Filtrat, nach dem Eindampfen bis zur Trocknifs und Entfernen des etwa vorhandenen Chlorammoniums aus dem trocknen Rückstand durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure, durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure die Phosphorsäure von den andern Basen trennen, falls man das Filtrat nicht auf die S. 551 oder S. 552 angegebene Weise behandeln kann. Es ist dann jedoch zu empfehlen, aus der ursprünglichen Lösung die überschüssige Säure möglichst vollständig durch Eindampfen zu entfernen.

Bestimmung der phosphorichten Säure. — Diese Säure kann durch Oxydation in Phosphorsäure übergeführt werden, deren Menge man bestimmt und daraus die der phosphorichten Säure berechnet.

Ist sie in einer Auflösung, die sonst keine feuerbeständigen Substanzen und aufser Salpetersäure keine andere Säure enthält, so kann man die Lösung nach Zusatz von Salpetersäure, um die Oxydation zu bewirken, mit einer gewogenen Menge reinen Bleioxyds eindampfen und den Rückstand glühen und wägen (S. 512). Die phosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das entstandene salpetersaure Bleioxyd beim starken Erhitzen vollständig oxydirt. Man mufs dabei vorsichtig sein. Die Masse bläht sich auf, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Es ist daher besser, diese Oxydation in einer Schale und nicht in einem Platintiegel vorzunehmen.

Enthält die Auflösung neben phosphorichter Säure andere Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure oder feuerbeständige Substanzen, so mufs die durch Oxydation gebildete Phosphorsäure gefällt werden, wenn es angeht als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (S. 512). Die Oxydation der phosphorichten Säure bewirkt man durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure; durch Salpetersäure wird die phosphorichte Säure erst vollständig oxydirt, wenn die Lösung beinahe bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann stärker erhitzt wird.

Die Salze der phosphorichten Säure werden durch Oxydation mit Salpetersäure in phosphorsaure Salze verwandelt, wenn man jene Salze untersuchen und die Menge der Säuren in ihnen bestimmen will. Man übergiefst eine abgewogene Menge derselben in einer Platin- oder Porcellanschale mit reiner Salpetersäure, dampft alles bis zur Trocknifs ab, erhitzt stark, bringt den Inhalt in einen Platintiegel, spült die Schale gut aus, dampft im Tiegel bis zur Trocknifs ab und glüht die trockene Masse.

Man erhält auf diese Weise aus den neutralen phosphorichtsauren Salzen pyrophosphorsaure Salze. Die Salze der phosphorichten Säure enthalten Wasser, das durch blofses Erhitzen nicht aus ihnen ausge-

Digitized by Google

trieben werden kann, ohne die Salze vollständig dadurch zu zerstören. Die Quantität dieses Wassers ergiebt sich aus der Vergleichung des Gewichts der durch Oxydation erhaltenen phosphorsauren Verbindung mit dem Gewichte des angewandten phosphorichtsauren Salzes. Zur genaueren Feststellung des Resultats kann man noch die Zusammensetzung des phosphorsauren Salzes untersuchen.

Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind alle in Wasser auflöslich; die Verbindungen derselben mit den anderen Basen sind theils sehr schwerlöslich, theils unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Säuren auf. In diesen Auflösungen kann man die metallischen Basen durch Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelammonium oder durch andere Reagentien wie in den Auflösungen der phosphorsauren Salze fällen.

Die phosphorichte Säure kann indessen in ihren Verbindungen sehr gut auf eine indirecte Weise bestimmt werden. Man wägt das durch dieselbe aus Quecksilberchlorid gebildete Quecksilberchlorür. Das Verfahren ist fast dasselbe, welches bei der Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür vermittelst phosphorichter Säure befolgt wird (S. 185). Man fügt zu der Lösung der phosphorichten Säure oder des phosphorichten Salzes einen Ueberschufs von Quecksilberchloridlösung, und etwas Chlorwasserstoffsäure. Ist das phosphorichtsaure Salz in Wasser unlöslich, so wendet man dessen Lösung in Chlorwasserstoffsäure an. Man kann das Ganze etwas erwärmen; es ist dies jedoch nicht unbedingt nothwendig, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur geschieht die Reduction des Quecksilberchlorids zu Chlorür ganz vollständig, doch erst nach längerer Zeit. Man sammelt nach mehreren Tagen das ausgeschiedene Quecksilberchlorür, das sich oft, wenn die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam geschieht, als ein deutlich krystallinischer perlmutterglänzender Niederschlag absetzt, auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es nach dem Auswaschen bei 100°. Zwei Atome des Quecksilberchlorürs sind durch eins der phosphorichten Säure aus vier Atomen des Quecksilberchlorids erzeugt worden.

Man kann darauf in der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber entfernen, und sodann die Menge der entstandenen Phosphorsäure, so wie auch der Base bestimmen, welche mit der phosphorichten Säure verbunden war.

Statt des Quecksilberchlorids kann auch Goldchlorid angewendet werden, welches aber bei Gegenwart von Chloralkalien oder Chlorwasserstoffsäure schwieriger reducirt wird (S. 260).

Bestimmung der unterphosphorichten Säure. — Die unterphosphorichte Säure ist in ihrem Verhalten gegen Reagentien

Digitized by Google

der phosphorichten Säure so ähnlich, dafs ihre Bestimmung in den meisten Fällen ganz auf dieselbe Weise bewirkt werden kann, wie die der letztern, durch Eindampfen mit Salpetersäure und Bleioxyd, durch Oxydation vermittelst chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Phosphorsäure, und auch durch Reduction von Quecksilberchlorid. Vier Atome Quecksilberchlorür sind durch ein Atom unterphosphorichter Säure gebildet.

Wenn man die Salze der unterphosphorichten Säure auf die Weise durch Salpetersäure oxydirt, wie die der phosphorichten Säure, so erhält man metaphosphorsaure Salze. Diese können durch verdünnte Säuren aufgelöst werden; es bilden hierbei sich nicht die in Wasser und in Säuren unlöslichen metaphosphorsauren Salze (Th. I, S. 674). Durch Glühen der unterphosphorichtsauren Salze beim Ausschlufs der Luft erhält man pyrophosphorsaure Salze; nur aus einigen unterphosphorichtsauren Salzen, wie aus dem unterphosphorichtsauren Kobaltoxyd und Nickeloxyd, erhält man durch Glühen beim Ausschlufs der Luft Mengungen von meta- und von pyrophosphorsauren Salzen, welche in Chlorwasserstoffsäure sich nicht auflösen, und nur auflöslich sind, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden (Theil I, S. 661).

Die Salze der unterphosphorichten Säure enthalten wie die der phosphorichten Säure Wasser, welches ohne gänzliche Zerstörung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann. Die Menge desselben ergiebt sich aus der Vergleichung des Gewichts der durch Oxydation erhaltenen phosphorsauren Verbindung mit dem Gewichte des angewandten unterphosphorichtsauren Salzes. Zur Controle kann man auch die Zusammensetzung des erhaltenen phosphorsauren Salzes bestimmen.

Da die unterphosphorichtsauren Salze alle in Wasser auflöslich sind, so können die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden vereinigt, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese vollständig durch Reagentien nach Methoden gefällt, die in den früheren Abschnitten dieses Theils beschrieben sind. Die unterphosphorichte Säure theilt nicht die Eigenschaft der Phosphorsäure, die vollständige Fällung von unlöslichen Basen vermittelst der Alkalien zu verhindern.

Bestimmung der Säuren des Phosphors, wenn sie zusammen vorkommen. — Sind Phosphorsäure und phosphorichte Säure oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, so geschieht die Bestimmung jeder derselben auf die Weise, dafs man einen bestimmten Theil der Auflösung mit Quecksilber-

Digitized by Google

chlorid so behandelt, wie so eben auseinander gesetzt worden ist. Man bestimmt dadurch die Menge der phosphorichten Säure oder der unterphosphorichten Säure. In der vom entstandenen Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit findet man nach Abscheidung des Quecksilbers die Menge der Phosphorsäure, sowohl die der schon früher vorhandenen, als auch die der durch Oxydation entstandenen. Letztere zieht man von der ganzen Menge ab, um das Gewicht der früher vorhandenen Säure zu erhalten.

Trennung des Phosphors von den Metallen. — Man löst die Phosphormetalle in Salpetersäure, in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali auf. Die Auflösung erfolgt vollständig; der Phosphor oxydirt sich immer zu Phosphorsäure, und zwar gemeinschaftlich mit dem Metalle, so dafs niemals Phosphor ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird behandelt, wie die eines phosphorsauren Metalloxyds. Wenn man das Phosphormetall in Salpetersäure aufgelöst hat, so kann man die Untersuchung in den meisten Fällen am besten auf die Weise fortsetzen. dafs man die salpetersaure Lösung bis zur Trocknifs abdampft, den trocknen Rückstand glüht, und sodann durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt (S. 529). Man kann auch das Phosphormetall auf die Weise zerlegen, dafs man es unmittelbar im gepulverten Zustande mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmelzt. Das Schmelzen kann meistentheils in einem Platintiegel geschehen, der dadurch nicht so angegriffen wird, als wenn auf ähnliche Weise Arsenikmetalle zersetzt und oxydirt werden (S. 401). Man wendet das vier- bis fünffache Gewicht des Gemenges des kohlensauren und salpetersauren Alkalis an.

Die meisten Phosphormetalle, namentlich die Verbindungen des Phosphors mit dem Eisen, dem Kobalt, dem Nickel, dem Kupfer und einigen anderen Metallen sind in Chlorwasserstoffsäure auch beim Erhitzen ganz unauflöslich. Ist indessen eine sehr kleine Menge von Phosphor mit sehr grofsen Mengen von Eisen verbunden, wie dies im phosphorhaltigen Roheisen der Fall ist, so können nach Struve bei der Lösung der verschiedenen Arten des phosphorhaltigen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure drei Fälle eintreten. Entweder befindet sich der ganze Phosphorgehalt des Roheisens in der Lösung als Phosphorsäure, oder es ist nur ein Theil des Phosphors als Phosphorsäure in der Lösung, während ein Theil desselben während des Auflösens als Phosphorwasserstoffgas entwickelt ist, oder endlich, es scheidet sich bei der Auflösung ein Theil Phosphoreisen ungelöst ab, während Phosphorwasserstoffgas entweicht, und ein Theil des Phosphors als Phosphorsäure in die Lösung geht.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen übergiefst man eine etwas gröfsere Menge desselben, etwa 5 Grm., wenn leicht möglich im zerkleinerten Zustande, in einem geräumigen Kolben mit starkem heifsem Königswasser, um die Entwicklung jeder Spur von Phosphorwasserstoffgas zu verhindern. Wenn der Rückstand (Graphit) nicht mehr angegriffen zu werden scheint, giefst man die Lösung in eine Porcellanschale ab, erhitzt mit einer kleinen Portion neuen Königswassers, spült dann Alles in die Schale und dampft auf einem Wasserbade bis fast zur Trocknifs ab. Die eingetrocknete Masse erwärmt man gelinde mit einer geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, um alles Eisenoxyd zu lösen, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt den Rückstand. Aus der Lösung kann die Phosphorsäure auf eine der S. 539 angegebenen Weisen abgeschieden werden. Der Rückstand enthält häufig noch etwas Phosphor, man trägt ihn getrocknet in kleinen Portionen in ein bis zum Schmelzen erhitztes Gemenge von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron ein. Wenn nach längerem Erhitzen aller Graphit oxydirt ist, läfst man den Platintiegel erkalten, bringt die geschmolzene Masse in eine Porcellanschale, macht die Kieselsäure durch Eindampfen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure unlöslich, erwärmt den Rückstand mit wenig Chlorwasserstoffsäure und versetzt dann die filtrirte Flüssigkeit mit Molybdänsäurelösung, oder vereinigt sie mit der zuerst erhaltenen Lösung.

LIV. Fluor.

Indirecte Bestimmung des Fluors. — Die Ueberführung des Fluors in eine bestimmt zusammengesetzte Verbindung und die Feststellung der Menge dieser Verbindung ist häufig umständlich und mehr oder weniger unsicher. Man begnügt sich daher häufig damit, dafs man in einer Substanz die Menge der Basen und der andern etwa vorhandenen Säuren bestimmt und dann die Menge Säure, welche fehlt, um mit den Basen Verbindungen von einer bestimmten Zusammensetzung zu bilden, für Fluorwasserstoffsäure rechnet. Um die Basen zu bestimmen, ist es meistens zweckmäfsig, die gewogene Substanz zuerst in einem Platingefäfs mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit bis zum Verdampfen derselben zu erhitzen, um alles Fluor als Fluorwasserstoffsäure zu verjagen*). Ist nur eine Base vorhanden,

*) Nicht alkalisch reagirende Lösungen von Fluorverbindungen dürfen nicht mit Glas oder Porcellan in Berührung gebracht werden. In Ermangelung von Platin- oder Silbergeräthen kann man sich häufig dadurch helfen, dafs man Glas mit Paraffin überzieht.

Digitized by Google

so braucht man in vielen Fällen nur die überschüssige Schwefelsäure zu verdampfen, um ein reines schwefelsaures Salz zu erhalten, aus dessen Gewicht das der Base berechnet werden kann. Ist die Substanz eine reine wasserfreie Fluorverbindung, und läfst sie sich auf die angegebene Weise in ein Schwefelsäure-Salz von entsprechender Zusammensetzung überführen, so kann aus der Gewichtsvermehrung die Menge des Fluors berechnet werden, auch wenn mehrere Basen vorhanden sind.

Wenn alkalische Fluormetalle durch Schwefelsäure zersetzt werden, so bleibt schwefelsaures Alkali mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure zurück, das in ein neutrales schwefelsaures Salz verwandelt werden mufs, wenn es seiner Menge nach bestimmt werden soll (S. 2).

Einige Fluorverbindungen, namentlich das Fluoraluminium, lassen sich etwas schwer durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen. Man mufs sie im fein zertheilten Zustand einige Zeit hindurch mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzen, wodurch eine vollständige Zersetzung bewirkt wird. Schneller bewirkt man dieselbe durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak. Wenn man darauf die schwefelsaure Thonerde so lange (mit Hülfe von etwas kohlensaurem Ammoniak) stark glüht, bis sie nicht mehr an Gewicht abnimmt, so bleibt reine Thonerde zurück. Berechnet man daraus die Menge des Aluminiums, so besteht der Verlust aus Fluor, wenn kein Wasser vorhanden war, das aus dem Fluoraluminium erst bei 300° völlig entweicht. Das nur bis zu 100° erhitzte Fluoraluminium wird durch Schwefelsäure sehr leicht zersetzt. — Die Verbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium (Kryolith) wird im gepulverten Zustande durch Schwefelsäure vollständig und leicht beim Erhitzen zersetzt.

Nur eine in der Natur vorkommende Fluorverbindung, der Topas, widersteht auch im feinen Pulver selbst der kochenden Schwefelsäure. Man kann denselben nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig zerlegen; es entweicht Fluorwasserstoffsäure aber auch Fluorkiesel.

Bei den Zersetzungen der Fluorverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure ist es oft wünschenswerth, die entweichende Fluorwasserstoffsäure direct zu bestimmen, aber mit Schwierigkeiten verbunden, weil man keine Glasgefäfse anwenden darf. Wenn man die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure in eine titrirte Natronlösung leitet, so kann man später das noch vorhandene überschüssige Natronhydrat maafsanalytisch durch titrirte Chlorwasserstoffsäure bestimmen, oder auch aus der Lösung das Fluor vermittelst Chlorcalcium ausfällen (S. 566). Werden die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure in Wasser geleitet, so

Digitized by Google

kann die Bestimmung durch Bleioxyd bewirkt werden, wie weiter unten sogleich gezeigt werden soll.

Da sich durch concentrirte Schwefelsäure aus festen Verbindungen Fluorkieselgas gewöhnlich leichter und bei niedrigerer Temperatur entwickelt, als Fluorwasserstoffgas, so schlägt Wöhler vor, den Fluorgehalt in manchen Substanzen, namentlich in solchen, welche sich durch Schwefelsäure leicht zersetzen lassen, auf die Weise zu bestimmen, dafs man sie mit Kieselsäure mengt, durch concentrirte Schwefelsäure das Fluor als Kieselfluorgas entwickelt und den Gewichtsverlust feststellt. Nach Fresenius läfst man das Kieselfluorgas durch Kalilauge absorbiren und bestimmt die Gewichtszunahme derselben. Es soll weiter unten (beim Kiesel) von dieser Methode ausführlich die Rede sein.

Bestimmung des Fluors vermittelst Bleioxyd. — Enthält eine Flüssigkeit ausser Fluorwasserstoffsäure nur allenfalls Salpetersäure, so wird man die Menge des Fluors auf die Weise finden können, dafs man zu derselben eine genau gewogene Menge von frisch geglühtem reinen Bleioxyd hinzufügt, und das Ganze in einer Platinschale bis zur Trocknifs abdampft. Man erhitzt darauf vorsichtig den Rückstand in einem Platintiegel, aber nicht bis zum starken Glühen. War Salpetersäure vorhanden, so mufs das salpetersaure Bleioxyd mit Sorgsamkeit bei keiner zu starken Hitze, bei welcher Fluorblei verflüchtigt werden könnte, zerstört werden. Es darf in der Lösung nicht Ammoniak oder ein ammoniakalisches Salz vorhanden sein. Die Gewichtsvermehrung des geglühten Bleioxyds rührt von der Aufnahme von Fluor her, mit welchem sich ein Theil des Bleis verband, nachdem es seinen Sauerstoff verloren hatte. Der Gewichtsüberschufs verhält sich zu der Menge des Fluors im geglühten Rückstande, wie die Differenz der Atomgewichte des Fluors und des Sauerstoffs zum Atomgewicht des Fluors.

Bestimmung des Krystallwassers in Fluorverbindungen. — Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. Oefters geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der feuchten Luft und des Krystallwassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd;

Digitized by Google

hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser, welches nicht im mindesten sauer ist, entweicht. Die Retorte musste zuerst leer, dann nachdem die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht war, und endlich nach der Mengung mit dem Bleioxyd vor dem Glühen gewogen werden. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen mufs deshalb in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium. — Es ist nicht ganz leicht, in Auflösungen die Fluorwasserstoffsäure zu fällen und quantitativ zu bestimmen. Gewöhnlich geschieht es, indem man sie als Fluorcalcium fällt. Es ist dies in der That die beste unter den bis jetzt bekannten Methoden, obgleich auch diese Bestimmung mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist.

Ist die Flüssigkeit, aus welcher die Fluorwasserstoffsäure als Fluorcalcium gefällt werden soll, nicht sauer, so setzt man zu derselben unmittelbar eine Auflösung von Chlorcalcium, und erhitzt darauf das Ganze bis zum Kochen. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint durch den Zusatz von Chlorcalcium oft nur eine mehr oder minder starke Opalisirung, kein Niederschlag, und wenn dieser erscheint, ist er von durchscheinender gallertartiger Beschaffenheit, und verstopft gänzlich die Poren des Filtrums, so dafs er nicht zu filtriren ist. Durch Zusetzen von Ammoniak erscheint der Niederschlag nicht früher, auch erreicht man dadurch nicht, dafs derselbe sich besser filtriren läfst. Man hat vielmehr nur eine, oft bedeutende Einmengung von kohlensaurer Kalkerde im Fluorcalcium zu befürchten, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen wird. Es ist daher besser, den Zusatz von Ammoniak, obgleich man ihn oft angerathen hat, ganz fortzulassen, da er keinen Vortheil, und eher noch Nachtheil hat. Nur durch Erwärmen kann man es dahin bringen, dafs die Fällung sich gut und rasch filtriren läfst. Man mufs zu dem Ende das Ganze bis zum Kochen erhitzen, den Niederschlag sich vollständig absetzen lassen, die überstehende Flüssigkeit abgiefsen und filtriren; den Niederschlag in der Schale aber übergiefst man mit Wasser, bringt das Ganze wiederum zum Kochen, läfst von Neuem absetzen, verfährt auf diese Weise noch einige Male und bringt den Niederschlag nicht früher aufs Filtrum, als bis er schon ausgewaschen ist. Auf diese Weise geschieht das Filtriren und Auswaschen ohne Schwierigkeit. Nach dem Trocknen wird die Fällung geglüht, und aus ihr der Fluorgehalt berechnet.

Digitized by Google

Das Kochen des Niederschlages geschieht freilich am besten in einer Platinschale oder in einer Silberschale, doch kann dazu auch eine Schale von Porcellan angewandt werden.

Das Fluorcalcium ist sowohl in selbst sehr stark verdünnten Säuren auch in Essigsäure, als auch in Lösungen, die Ammoniaksalze enthalten, erheblich löslich. Es kann daher weder aus einer sauren noch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen aus einer neutralen oder ammoniakalischen Lösung durch bloſsen Zusatz von Chlorcalcium gefällt werden. In einem solchen Fall übersättigt man die Lösung immer durch kohlensaures Natron. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wird das dadurch frei werdende Ammoniak durch Erhitzen vertrieben. Es ist zweckmäſsig, so viel kohlensaures Natron im Ueberschuſs anzuwenden, daſs die Menge der dadurch später gefällten kohlensauren Kalkerde etwa doppelt so groſs als die des Fluorcalciums ist. Zu der kochenden Lösung fügt man dann eine Auflösung von Chlorcalcium oder von salpetersaurer Kalkerde hinzu. Der Niederschlag, der aus Fluorcalcium und kohlensaurer Kalkerde besteht, wird, nachdem er sich abgesetzt hat, filtrirt und ausgewaschen, als eine Fällung von Fluorcalcium allein. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, und das Filtrum auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Ohne ihn zu wägen, übergieſst man diesen Niederschlag in einer Platinschale mit Essigsäure, durch welche die kohlensaure Kalkerde zersetzt, das Fluorcalcium aber nur wenig angegriffen wird, dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trockniſs ab, und erhitzt es in demselben so lange, bis kein Geruch nach freier Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Der trockene Rückstand wird dann mit heiſsem Wasser behandelt und das ungelöste Fluorcalcium durch Filtriren von der aufgelösten essigsauren Kalkerde getrennt. Hat man die Fällung des Fluorcalciums und der kohlensauren Kalkerde vor der Behandlung mit Essigsäure nur getrocknet, nicht aber geglüht, so läſst sich zwar das Fluorcalcium anfangs gut filtriren, beim Auswaschen aber werden leicht die Poren des Filtrums verstopft, und das Auswaschwasser wird milchicht. Ist aber jener Niederschlag geglüht worden, so läſst sich nach der Behandlung mit Essigsäure das Fluorcalcium sehr gut filtriren und vollkommen auswaschen, ohne die Poren des Filtrums zu verstopfen.

Die Resultate, welche man auf diese Weise erhält, sind genau. Man hat weniger als ein halbes Procent Verlust an Fluor.

Das Fluorcalcium kann aus Auflösungen gefällt werden, die Chlormetalle enthalten, ohne daſs man befürchten müſste, daſs der Niederschlag Chlormetall enthält. Er enthält auch nicht salpetersaure Kalkerde, wenn dieselbe zur Fällung angewandt wurde, oder wenn Salpetersäure in der Auflösung war.

Digitized by Google

Man kann aus einer sauren Lösung das Fluor durch einen Ueberschufs von kohlensaurer Kalkerde abscheiden. Dies gelingt jedoch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, denn wenn man die kohlensaure Kalkerde auch sehr lange einwirken läfst, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Fluor. Erhitzt man aber das Ganze bis zum Kochen und filtrirt nach dem Erkalten, so ist in der filtrirten Flüssigkeit kein Fluor mehr enthalten.

Der ausgewaschene Niederschlag, der aus einer Mengung von Fluorcalcium und von kohlensaurer Kalkerde besteht, wird so behandelt, wie dies oben erörtert worden ist.

Weil durch kohlensaure Kalkerde nur beim Erhitzen das Fluor aus einer sauren Flüssigkeit vollständig gefällt werden kann, so kann jene nur selten zur Trennung des Fluors von Basen benutzt werden. Denn durch Erhitzen werden die meisten Basen aus ihren Lösungen durch kohlensaure Kalkerde gefällt, während bei der gewöhnlichen Temperatur nur die schwach-basischen Oxyde niedergeschlagen werden.

Es ist anzurathen, den Niederschlag des Fluorcalciums, nachdem man sein Gewicht bestimmt hat, durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaure Kalkerde zu verwandeln, um durch das Gewicht derselben das des Fluorcalciums zu controliren, und sich dadurch zu überzeugen, dafs das Fluorcalcium von reiner Beschaffenheit gewesen ist.

Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluorcalciums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, dafs dasselbe, nach dem Glühen mit reiner Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäfse angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt an Kieselsäure erzeugt auf diese Weise Wärme. Soll natürlicher Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt an Kieselsäure untersucht werden, so mufs man ihn vorher fein pulvern.

Bestimmung des Fluors als Fluorbaryum. — Aus gewissen Auflösungen kann das Fluor durch salpetersaure Baryterde auch als Fluorbaryum vollkommen gefällt und seiner Menge nach bestimmt werden, aber nur aus den wässerigen Auflösungen alkalischer Fluormetalle. Da aber das Fluorbaryum in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so mufs zu der Auflösung ein gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzugefügt werden, wodurch der vorher entstandene Niederschlag sich bedeutend vermehrt. Nachdem man den Niederschlag sich hat senken lassen, wäscht man ihn zuerst mit verdünntem Alkohol (aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol vom spec. Gewicht 0,83 bestehend) und zuletzt mit starkem Alkohol aus. Das Auswaschen erfordert ziemlich lange Zeit. Nach dem Trocknen wird der Nieder-

Digitized by Google

schlag geglüht, wodurch derselbe in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet. — Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues.

Die Methode, das Fluor als Fluorbaryum zu fällen, kann nur in seltenen Fällen angewandt werden. Es darf nämlich in der Auflösung keine freie Säure enthalten sein, aber auch kein Chlormetall, und zur Fällung darf nicht Chlorbaryum angewandt werden. Sonst werden Doppelverbindungen von Fluorbaryum und Chlorbaryum gefällt, die in verdünntem Alkohol unlöslich sind. Man würde daher einen sehr bedeutenden Ueberschufs an Fluor erhalten, wenn man den erhaltenen Niederschlag als Fluorbaryum berechnen wollte. — Aber auch bei Abwesenheit von Chlormetallen gelingt die Ausfällung des Fluors als Fluorbaryum nicht, wenn Kalkerdesalze in der Lösung sind. Wenn Fluorcalcium in Salpetersäure gelöst und der gröfste Theil der freien Säure durch Ammoniak abgestumpft wird, so dafs sich aber noch kein Fluorcalcium niederschlägt, so erhält man durch salpetersaure Baryterde, und nach dem Zusetzen von Alkohol nach längerer Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der aus Fluorbaryum und salpetersaurer Kalkerde besteht; letztere läfst sich nach und nach zum Theil, aber nicht vollkommen, durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol von dem Fluorbaryum trennen. Durch kohlensaure Baryterde kann nicht der ganze Gehalt des Fluors aus einer sauren Auflösung gefällt werden, auch wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt und nachher Alkohol hinzufügt.

Bestimmung des Fluors als Fluorblei. — Das Fluor in auflöslichen Verbindungen kann auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd als Fluorblei gefällt werden, das man indessen wie das Fluorbaryum mit Alkohol auswaschen mufs. Bei der Fällung des Fluors als Fluorblei ist Folgendes zu bemerken: Die Flüssigkeit mufs nicht zu verdünnt sein; ist dies der Fall, so mufs sie, am besten in einer Platinschale, concentrirt werden. Man setzt darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu und gleich darauf ein der Flüssigkeit ungefähr gleiches Volumen von Alkohol vom spec. Gewicht 0,83. Man filtrirt den Niederschlag nicht eher, als bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, was nicht schnell geschieht, da kleine Mengen von Fluorblei sich nur sehr langsam absetzen, was aber unbedingt nothwendig ist. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filtrum filtrirt, und mit starkem Alkohol ausgewaschen, was leicht und vollständig geschieht. Man hat nicht zu befürchten, dafs durch den starken Alkohol in der Lösung salpetersaures Bleioxyd gefällt werde. — Der Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet, und aus dem Gewichte desselben das Fluor bestimmt. Er darf nicht geglüht werden; das Fluorblei ist schmelzbar und wie das Chlorblei flüchtig.

Digitized by Google

Aber auch die Fällung des Fluors als Fluorblei kann wie die als Fluorbaryum nur in wenigen Fällen angewandt werden. Wenn die Auflösung freie Salpetersäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, enthält, so wird durch salpetersaures Bleioxyd und durch Alkohol nicht die ganze Menge des Fluorbleis gefällt, und eine beträchtliche Menge davon bleibt aufgelöst. — Es dürfen ferner, wie bei der Ausscheidung des Fluors als Fluorbaryum, nicht Chlormetalle, auch nicht in geringer Menge, vorhanden sein; denn dann enthält das Fluorblei, auch wenn es mit reinem Wasser (nicht mit verdünntem Alkohol) ausgewaschen wird, dennoch Chlorblei. Dies ist auch der Fall, wenn Fluorblei aus einer Auflösung von Fluornatrium durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung von Chlorblei gefällt und die Fällung mit reinem Wasser ausgewaschen wird.

Andere Methoden der Abscheidung des Fluors. — Es ist versucht worden, das Fluor in auflöslichen Fluorverbindungen als Fluormagnesium zu fällen. Das Fluormagnesium ist sowohl in einem Ueberschufs des zur Fällung angewandten Magnesiasalzes, als auch in ammoniakalischen Salzen löslich und wird in beiden Fällen durch einen Zusatz von Ammoniak nach genauen Versuchen nur theilweise wieder gefällt.

Man hat vorgeschlagen, das Fluor aus Auflösungen auf die Weise abzuscheiden, dafs man zu der Auflösung der zu untersuchenden Fluorverbindung in Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure Eisenchloridauflösung hinzufügt, und hierauf durch kohlensaure Kalkerde oder kohlensaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur fällt. Der Niederschlag soll die ganze Menge des Fluors enthalten. Dies ist indessen nicht der Fall. Es wird dadurch bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Theil des Fluors niedergeschlagen; ein anderer Theil desselben findet sich in der von der Fällung abfiltrirten Flüssigkeit. — Es ist schon oben S. 568 angeführt worden, dafs beim Erhitzen auch ohne Zusatz von Eisenchlorid durch kohlensaure Kalkerde das Fluor vollkommen aus einer sauren Lösung abgeschieden werden kann.

Es ist möglich, das Fluor aus Auflösungen als Kieselfluorbaryum zu fällen, obgleich diese Methode nur mit Vorsicht, und nur dann angewandt werden darf, wenn in der Auflösung kein oder möglichst wenig Alkali vorhanden ist. Enthält eine Auflösung, sie mag neutral oder auch sauer sein, eine Fluorverbindung, so mufs man sie, besonders im letzten Fall, sehr verdünnen, und dann etwas von einer klaren Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron hinzufügen, die selbst vorher mit Wasser verdünnt worden ist. War die Auflösung sauer, so entsteht keine Ausscheidung von Kieselsäure, wenn man die Flüssigkeit nur hinreichend mit Wasser verdünnt hatte. War die Auflösung neutral, so mufs sie nach der Verdünnung und nach dem Zu-

Digitized by Google

setzen des kieselsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden; man mufs aber hierbei ein unnöthiges Uebermaafs der Säure vermeiden. Darauf fügt man eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu. Der Niederschlag entsteht nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, und besonders erst nach dem Umrühren. Es bleibt aber eine nicht unbedeutende Menge des Kieselfluorbaryums in der sehr verdünnten sauren Flüssigkeit aufgelöst, und man würde einen Verlust an Fluor erhalten, wenn man nicht den aufgelösten Theil der Verbindung durch verdünnten Alkohol fällen würde. Man mufs deshalb ungefähr den fünften Theil vom Volumen der Flüssigkeit an starkem Alkohol zusetzen, alles gut umrühren, und den Niederschlag dann erst auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn er sich nach einiger Zeit gut abgesetzt hat. Man wäscht ihn erst mit verdünnten, und zuletzt mit Weingeist aus, der aus gleichen Theilen von Wasser und starkem Alkohol besteht. Die Fällung wird bei 100° C. getrocknet, und die Menge des Fluors aus dem Kieselfluorbaryum berechnet.

Hat man vorsichtig gearbeitet, so erhält man zwar einen Verlust, aber keinen beträchtlichen. Derselbe ist aber um so bedeutender, je mehr Alkali in der Auflösung enthalten ist, denn dann fällt nicht die ganze Menge des Fluors als Kieselfluorbaryum, sondern zum Theil auch als Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium nieder.

Bestimmung des Fluors in unlöslichen Fluorverbindungen. — Wenn Fluor in kleinen Mengen in anderen Substanzen enthalten ist und mit ihnen unlösliche Verbindungen bildet, so ist es in den meisten Fällen sehr unsicher, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Substanz durch Schwefelsäure auf die oben S. 563 angeführte Weise zersetzt, und das Fluor als Fluorwasserstoff austreibt. Es ist aber häufig der Fall, dafs kleine Mengen von Fluor oft in complicirt zusammengesetzten Verbindungen in der Natur vorkommen. Wäre eine solche Verbindung auflöslich in Wasser, so könnte das Fluor als Fluorcalcium gefällt werden, wenn nicht zugleich Säuren vorhanden sind, welche mit der Kalkerde unlösliche oder schwerlösliche Salze bilden. Ist aber eine solche Verbindung im Wasser unlöslich, und nur in Säuren löslich, so wird durch Sättigung der sauren Auflösung vermittelst kohlensauren Natrons in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Fluorgehalt wiederum gefällt.

Dies geschieht auch, wenn man eine Auflösung einer unlöslichen Fluorverbindung in einer Säure durch kohlensaures Ammoniak übersättigt, auch wenn das mit Fluor verbundene Metall ein ganz unlösliches kohlensaures Oxydsalz bildet.

Wenn man übrigens eine in Wasser unlösliche Fluorverbindung in einer Säure auflösen will, so kann man dazu Essigsäure wählen. Löst sie sich in derselben nicht vollständig oder sehr schwer, so nehme

Digitized by Google

man Salpetersäure und nicht Chlorwasserstoffsäure, wenn nämlich nachher noch das Fluor bestimmt werden soll. Wenn man zum Auflösen eine auch nur geringe Hitze anwenden mufs, so wird durch Chlorwasserstoffsäure Fluor als Fluorwasserstoff ausgetrieben, fast gar keines aber durch Salpetersäure (Thl. I, S. 701).

In unlöslichen Verbindungen mufs man durch Schmelzen derselben mit kohlensaurem Alkali das Fluor in ein alkalisches Fluormetall zu verwandeln suchen, das in Wasser aufgelöst werden kann.

Am häufigsten ist das Fluor in den Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, an Calcium gebunden. Schmelzt man indessen reines Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali, so wird es davon gar nicht oder nur sehr unbedeutend zersetzt. Es schmelzen beide leicht mit einander zusammen, besonders wenn man eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anwendet, und bilden während des Schmelzens eine vollkommen klare durchsichtige Flüssigkeit, in welcher nichts Ungelöstes bemerkt werden kann. Behandelt man aber nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so enthält dieses oft nur Spuren von einem alkalischen Fluormetall, und fast die ganze Menge des Fluors ist in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten. Auf ähnliche Weise verhalten sich die Verbindungen des Fluors mit andern Metallen, deren Oxyde starke Basen bilden.

Schmelzt man aber Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali bei Gegenwart von Kieselsäure zusammen, so ist der Erfolg ein ganz anderer, und es findet eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums statt, indem sich ein alkalisches Fluormetall und kieselsaure und kohlensaure Kalkerde bildet. Wegen der Flüchtigkeit der alkalischen Fluormetalle mufs ein zu starkes oder zu lange anhaltendes Erhitzen vermieden werden.

Die Lösung enthält das alkalische Fluormetall und kieselsaures Alkali. Wie die Kieselsäure aus der Lösung abgeschieden, und das Fluor bestimmt werden kann, soll erst später bei der Trennung des Fluors vom Kiesel erörtert werden (siehe weiter unten Kiesel).

Kleine Mengen von Fluor finden sich namentlich sehr häufig in vielen in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen. Sie enthalten gewöhnlich oft schon mehr Kieselsäure als zur Zersetzung durch kohlensaures Alkali nothwendig ist, so dafs ein Zusatz von Kieselsäure überschüssig ist. Es wird auch von der Analyse dieser Verbindungen weiter unten (beim Kiesel) gehandelt werden.

Andere unlösliche Fluorverbindungen namentlich mit solchen Metallen, deren Oxyde schwache Basen bilden, widerstehen nicht wie das Fluorcalcium der Zersetzung beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Von dieser Art ist das Fluoraluminium, das nach Déville

Digitized by Google

vollständig zersetzt wird, wenn es mit kohlensaurem Natron längere Zeit hindurch geschmolzen wird. Man darf jedoch nicht eine zu hohe Temperatur anwenden, weil dann Fluornatrium sich verflüchtigen kann. Die Masse wird durch das sich bildende Aluminat von Natron fast unschmelzbar. Wenn man lange geglüht hat, so löst sich die Masse ganz in Wasser auf, und hinterläfst bisweilen nur eine geringe Menge von unzersetztem Fluoraluminium ungelöst. Wenn man die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so kann die Thonerde daraus durch Ammoniak vollständig gefällt werden, wenn durch Erhitzen das freie Ammoniak verjagt wird. — Es ist vielleicht, wegen der Schwerlöslichkeit des Fluornatriums, vortheilhafter, bei dieser Zersetzung kohlensaures Kali statt des kohlensauren Natrons anzuwenden.

Bestimmung der Fluorwasserstoffsäure neben Fluorverbindungen. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metall zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält und also zu den sogenannten sauren Fluormetallen gehört, so kann man in manchen Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch Titriren mit Natronlösung (S. 564) bestimmen. In sehr vielen Fällen kann die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch oft das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengte Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd zusammen und glühte das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen (S. 565). Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalls mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man mufs dann in einer andern Menge der Verbindung noch die vorhandene Fluorwasserstoffsäure durch Titriren bestimmen oder die ganze Menge des Fluors und die des Metalls.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Die Fluorverbindungen kommen in der Natur sehr oft

Digitized by Google

mit phosphorsauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, dafs man, wenn man in einer in der Natur vorkommenden Substanz die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, nie versäumen mufs, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und umgekehrt. Die Auffindung der kleinsten Mengen der Phosphorsäure in Fluorverbindungen geschieht nach Auflösung derselben in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten.

Läfst sich dieselbe in Wasser auflösen und enthält sie daher nur phosphorsaure Alkalien und alkalische Fluormetalle, so fällt man die concentrirte Lösung mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Reagirt die Flüssigkeit dann sauer, so neutralisirt man sie durch Natronhydrat oder durch kohlensaures Silberoxyd. Der Niederschlag wird filtrirt und mit möglichst wenigem Wasser ausgewaschen (S. 516), er besteht aus reinem phosphorsaurem Silberoxyd, oder ist noch gemengt mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silberoxyd. Im letztern Falle mufs die Phosphorsäure in demselben bestimmt werden. Die Lösung enthält Fluorsilber und überschüssiges salpetersaures Silberoxyd, man fällt sie durch Chlornatrium und bestimmt dann in dem Filtrate das Fluor durch Fällen mit Chlorcalcium (S. 566).

Statt des salpetersauren Silberoxyds kann man auch salpetersaures Quecksilberoxydul anwenden. Der Niederschlag besteht aus phosphorsaurem und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und wird auf die S. 524 angegebene Weise behandelt, während alles Fluor in der Auflösung bleibt (Th. I, S. 696), welche immer sauer ist und daher nicht mit Glas in Berührung kommen darf. Man entfernt aus derselben das Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoff und fällt dann nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron durch Chlorcalcium ein Gemenge von Fluorcalcium und kohlensaurer Kalkerde (S. 567).

Will man auf eine directe Bestimmung des Fluors verzichten, so fällt man aus der Auflösung der Substanz in Wasser vermittelst Chlorcalcium Fluorcalcium und phosphorsaure Kalkerde, und bestimmt dann das Gewicht des Niederschlags. Derselbe kann geglüht werden, ohne dafs man zu befürchten hat, dafs bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch die Phosphorsäure, wenn dieselbe etwa als Pyrophosphorsäure im (geglühten) Niederschlage vorhanden sein sollte, Fluor als Fluorwasserstoff ausgetrieben werde. Den geglühten Niederschlag löst man, nachdem man sein Gewicht bestimmt hat, in einer Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel durch Erwärmen mit etwas Chlorwasserstoffsäure auf, setzt dann Schwefelsäure hinzu, hinreichend um alle

Digitized by Google

Kalkerde in schwefelsaure Kalkerde überzuführen, dampft auf einem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand einige Zeit gelinde (bis etwa 150° C.) um alle Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben. Erhitzt man bis zum Verdampfen der Schwefelsäure, so kann sich eine Spur Phosphorsäure verflüchtigen. Die Fluorwasserstoffsäure ist ausgetrieben, wenn nach Zusatz von etwas Wasser zu dem erkalteten Rückstand beim gelinden Erhitzen die Wasserdämpfe, welche sich auf einer darüber gehaltenen kalten Glasplatte condensiren, nicht mehr sauer reagiren. Man setzt dann zu dem Rückstand etwas Wasser, scheidet durch Alkohol schwefelsaure Kalkerde ab und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure (S. 549).

Man begeht bei diesen Analysen einen Fehler, wenn man das Fluor nicht vollständig verjagt. Denn sonst wird bei der nachherigen Fällung der Phosphorsäure mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch Fluormagnesium gefällt.

Aus dem Gewichtsverlust, den man erhält, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht der Phosphorsäure und der Kalkerde mit dem des ursprünglichen Niederschlags vergleicht, kann die Menge des Fluors in demselben berechnet werden. Dieselbe verhält sich zu jenem Gewichtsverlust, wie das Aequivalent des Fluors zu dem Aequivalent des Fluors weniger dem Atomgewicht des Sauerstoffs.

Das Resultat der Untersuchung nach dieser Methode wird indessen dann sehr unsicher, wenn in dem gewogenen Niederschlag die Menge der phosphorsauren Kalkerde sehr bedeutend gegen die des Fluorcalciums ist.

Ist die Verbindung der phosphorsauren Salze mit Fluormetallen in Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich und durch dieselben zersetzbar, so zersetzt man sie, im fein gepulverten Zustande, mit concentrirter Schwefelsäure und vertreibt das Fluor als Fluorwasserstoff unter den oben angeführten Vorsichtsmafsregeln, damit keine Phosphorsäure verflüchtigt werde. In der rückständigen Masse bestimmt man nun nach irgend einer Methode, die sich nach der Natur der Basen richtet, die Phosphorsäure und die mit Schwefelsäure verbundenen Oxyde, und berechnet auf die eben angegebene Weise die Menge des Fluors. Wie man z. B. eine Verbindung von phosphorsaurer Kalkerde mit Fluorcalcium untersucht, ist schon oben ausführlicher angegeben.

In den meisten Fällen ist es gut, vor der Behandlung der Verbindung mit Schwefelsäure dieselbe erst in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufzulösen.

Will man die kleine Menge des Fluors, welche sich in den Apatiten findet, direct bestimmen, so ist es am zweckmäfsigsten, das Fluor als Fluorsilicium daraus zu entwickeln, wie dies später beim Silicium

Digitized by Google

angegeben ist. Statt dessen wird man auch folgendes Verfahren einschlagen können, wobei man zugleich etwa vorhandenes Blei und Chlor bestimmen kann. Man löst das fein gepulverte Mineral in einer Platinschale durch gelindes Erwärmen in möglichst wenig Salpetersäure auf, entfernt etwa im Apatit häufig vorhandenes Bleioxyd durch etwas Schwefelwasserstoffwasser, und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, wodurch Schwefelsilber gemeinschaftlich mit Chlorsilber gefällt wird. Behandelt man den ausgewaschenen geringen Niederschlag mit Ammoniak, so wird das Chlorsilber aufgelöst und kann aus der filtrirten Lösung durch Uebersättigen mit einer Säure gefällt und bestimmt werden. Die von dem durch salpetersaures Silberoxyd entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man so lange mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd bis eine geringe Menge desselben ungelöst bleibt, setzt dann etwas Essigsäure hinzu und dampft auf einem Wasserbade bis zur Trocknifs ein. Die zurückgebliebene Masse zieht man mit möglichst wenigem Wasser aus, es bleibt ungelöst ein Gemenge von phosphorsaurem Silberoxyd und Fluorcalcium wie auch etwas Eisenoxyd, während die Lösung neben überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd die übrige Kalkerde enthält, welche nach Entfernung des Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt werden kann. Den ausgewaschenen Rückstand von phosphorsaurem Silberoxyd und Fluorcalcium nimmt man noch feucht vom Filtrum herunter, übergiefst ihn mit einer mäfsig concentrirten Lösung von unterschweflichtsaurem Natron im Ueberschufs. Hierdurch wird das phosphorsaure Silberoxyd leicht aufgelöst; es ist aber nothwendig, gleich eine hinreichende Menge von unterschweflichtsaurem Natron anzuwenden, weil sich sonst Schwefelsilber bildet. Es bleibt Fluorcalcium (nebst etwas Eisenoxyd) ungelöst, welches wieder auf dasselbe Filtrum gebracht und ausgewaschen wird; nach dem Glühen und Wägen behandelt man es mit Schwefelsäure, wägt den Rückstand nach dem Glühen nochmals (S. 568) und bestimmt dann die Menge des Eisenoxyds. Die Lösung des unterschweflichtsauren Natrons, welche die Phosphorsäure enthält, übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, kocht längere Zeit, zuletzt unter Zusatz von chlorsaurem Kali, und fällt nach dem Filtriren des Niederschlags die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man eine Verbindung, die Kalkerde, Phosphorsäure und Fluor enthält, mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Kieselsäure schmelzt, so wird zwar das Fluorcalcium vollständig zersetzt, nicht aber die phosphorsaure Kalkerde.

Ist in der Verbindung der phosphorsauren Salze und Fluormetalle Thonerde enthalten, so wird sie mit kohlensaurem Kali und einem Zusatz von Kieselsäure geschmolzen. Die geschmolzene Masse

Digitized by Google

wird mit Wasser so behandelt, wie es S. 544 beschrieben worden ist. Es wird die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Kali gebunden aufgelöst, während die Thonerde ungelöst zurück bleibt. In der Lösung trennt man die Phosphorsäure vom Fluor nach den erörterten Methoden.

Ist die Verbindung in Säuren löslich, so kann man sie in Salpetersäure lösen, die Lösung mit Kalihydrat genau sättigen, und vermittelst einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul die Phosphorsäure fällen (S. 545). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und nach Abscheidung des Schwefelquecksilbers fällt man in der filtrirten Flüssigkeit die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak, worauf man alsdann das Fluor auf die S. 567 erörterte Weise findet. Es ist indessen noch nicht durch die Erfahrung bestätigt worden, ob man nach diesem Gange der Untersuchung genaue Resultate erhält.

Trennung des Fluors von Metallen. — Sind die Fluormetalle in Wasser oder in Säuren auflöslich, so ist es in sehr vielen Fällen möglich, aus der Auflösung das Metall vermittelst des Schwefelwasserstoffs als Schwefelmetall abzuscheiden, worauf dann in der filtrirten Flüssigkeit die Fluorwasserstoffsäure nach der Sättigung vermittelst kohlensauren Natrons durch Chlorcalcium gefällt werden kann.

Aber diese Methode der Untersuchung der Fluormetalle hat ihre Schwierigkeiten. Die Zerlegung durch Schwefelwasserstoffgas, und auch die Auflösung in Säuren darf, da Fluorwasserstoffsäure frei wird, nicht in Glasgefäfsen geschehen. Geschieht die letztere in Platinschalen, so kann man am besten die Fällung des Metalls als Schwefelmetall durch concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser bewirken, aber dann ist man wegen des Filtrirens des Schwefelmetalls in Verlegenheit, wenn man keinen Trichter von Silber oder von Platin zur Verfügung hat. Man kann dann einen mit Paraffin überzogenen Glastrichter anwenden, oder auch den oberen abgesprengten Rand eines etwas spitzen Glastrichters. Das befeuchtete Filtrum bleibt in dem Glasring hängen, wenn auch bedeutende Mengen von Flüssigkeit auf dasselbe gebracht werden. Man mufs darauf sehen, dafs die Oberfläche der zu filtrirenden Flüssigkeit in einem Abstande von wenigstens 2 Centim. von dem unteren Glasrande während des Filtrirens zu stehen kommt, und um das Aufsteigen der Flüssigkeit in dem Papier soviel wie möglich zu vermeiden, mufs man von Zeit zu Zeit den oberen Rand des Filtrums mit Wasser bespritzen. Man filtrirt in eine andere Platinschale, übersättigt die Flüssigkeit, ohne den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus derselben zu entfernen, mit kohlensaurem Natron, und fällt darauf durch Chlorcalcium.

Digitized by Google

Wenn man diese Schwierigkeiten vermeiden will, so übersättigt man die Auflösung der zu untersuchenden Fluorverbindung, wenn sie sauer ist, mit kohlensaurem Natron, und leitet, ohne den Niederschlag zu filtriren, Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge, bis das Metall sich in Schwefelmetall verwandelt hat, scheidet dann dasselbe ab, und fällt in der filtrirten Auflösung durch Chlorcalcium. Alles dies kann in Glasgefäfsen geschehen.

Diese Methode kann nur in den Fällen nicht angewandt werden, wenn in der Substanz Oxyde vorhanden sind, die durch kohlensaures Natron gefällt, aber durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden können. Sie können dann gemeinschaftlich mit Fluor gefällt, aber von demselben nicht durch Schwefelwasserstoff getrennt werden. Zu diesen Oxyden gehören die alkalischen Erden, Magnesia u. s. w.

Ist das Fluormetall in Wasser löslich, so setzt man unmittelbar zur Auflösung kohlensaures Natron und leitet dann Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, wenn auch vorher eine Fällung erzeugt worden ist.

Trennung des Fluors von den Metallen der alkalischen Erden. — Aufser durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelingt die Trennung nur noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron unter Zusatz von Kieselsäure, eine Methode, die weiter unten beim Kiesel beschrieben ist.

Trennung des Fluors von der Chromsäure. — Versetzt man eine Auflösung, die Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure enthält, mit Chlorcalcium, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron gesättigt hat, so ist es schwer, die chromsaure Kalkerde von dem Niederschlage des Fluorcalciums und der kohlensauren Kalkerde vollkommen durch Auswaschen mit Wasser zu trennen. Selbst wenn man mehrere Tage ausgewaschen hat, sieht das durchlaufende Wasser noch etwas gelblich aus. Wird das Fluorcalcium geglüht, so ist es nach dem Glühen grün, und enthält Chromoxyd, indem zum Theil durch das Verbrennen des Filtrums die Chromsäure reducirt worden ist. Nach dem Glühen, dem Behandeln mit Essigsäure und dem Wägen mufs man das Fluorcalcium mit concentrirter Schwefelsäure behandeln und damit stark erhitzen, auch wohl etwas glühen, und dann nach dem Erkalten mit Schwefelsäure befeuchten, wodurch es ganz zerlegt wird. Zu der zerlegten Masse setzt man Alkohol, der mit der Hälfte seines Volumens mit Wasser verdünnt ist, und wäscht die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol aus. Sie ist ganz frei von Chromoxyd, das als schwefelsaures Chromoxyd im wässerigen Alkohol aufgelöst worden ist. Aus der Auflösung entfernt man durch Ab-

Digitized by Google

dampfen den Alkohol, und fällt darauf durch Ammoniak das Chromoxyd, dessen Menge gewöhnlich nur einige Milligramme beträgt.

In der vom Fluorcalcium getrennten Flüssigkeit reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dieses durch Ammoniak.

Aus den beiden Mengen des erhaltenen Chromoxyds berechnet man die Chromsäure. Die kleine Menge des Oxyds, die in dem Fluorcalcium enthalten war, so wie die Menge der Kalkerde, welche mit einer solchen Quantität von Chromsäure verbunden war, die diesem Chromoxyd entspricht, werden von dem Gewicht des geglühten Fluorcalciums abgezogen, wodurch erst die richtige Menge des Fluorcalciums erhalten wird.

Diese Trennung der Chromsäure von der Fluorwasserstoffsäure kann bei der Untersuchung des Fluorchroms angewandt werden.

Trennung der Fluorverbindungen von den schwefelsauren Salzen. — Sind Schwefelsäure und Fluor in einer Auflösung enthalten, die noch freies kohlensaures Alkali enthält, so fällt man aus der verdünnten Lösung durch Kochen mit Chlorcalcium in möglichst geringem Ueberschufs ein Gemenge von Fluorcalcium und kohlensaurer Kalkerde, welches auf die S. 567 angegebene Weise weiter behandelt wird. In der filtrirten Lösung wird nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum bestimmt. Eine geringe Menge Schwefelsäure ist noch in der vom Fluorcalcium abfiltrirten Lösung der essigsauren Kalkerde enthalten und kann ebenfalls durch Chlorbaryum daraus abgeschieden werden. — Aus der sauer gemachten Lösung zuerst die Schwefelsäure abzuscheiden und dann das Fluor zu bestimmen, ist schon defshalb weniger zu empfehlen, weil die bei Gegenwart von Fluor gefällte schwefelsaure Baryterde immer Fluorbaryum enthält. Wenn neben Fluor und Schwefelsäure andere Basen als Alkalien vorhanden sind, so werden dieselben nach einer der im Vorhergehenden erörterten Methoden zuerst entfernt.

Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath, kommen mit schwefelsauren Salzen gemengt in der Natur vor. Ist das schwefelsaure Salz Schwerspath, so kann man diesen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale nicht mit vollkommener Genauigkeit vom Flufsspath trennen, selbst wenn vorher Schwerspath und Flufsspath nur mit einander gemengt waren. Der Rückstand enthält immer noch Kalkerde und, wenn man nicht mit stärkerer Chlorwasserstoffsäure längere Zeit erhitzt, wobei jedoch Fluor verloren geht, auch noch Fluor.

Wird ein Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium einer hohen Temperatur ausgesetzt, so schmelzen beide zusammen. Eine solche zusammengeschmolzene Masse weicht, auch lange

Digitized by Google

mit Chlorwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, sehr schwer auf, und der unlösliche Rückstand läfst sich selbst durch Wasser, das Chlorwasserstoffsäure enthält, nicht vollständig auswaschen.

Wenn man ein Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen will, so erhält man auch kein genügendes Resultat, da zwar die schwefelsaure Baryterde bei einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Alkali vollständig, aber das Fluorcalcium nur höchst unvollständig dadurch zerlegt wird.

LV. Chlor.

Bestimmung des Chlorgases und des freien Chlors. — Das Chlorgas läfst sich nicht mit Sicherheit dem Volumen nach bestimmen, da es sowohl von Wasser als auch von Quecksilber absorbirt wird, und daher durch diese beiden Flüssigkeiten nicht gesperrt werden kann. Am besten ist es, das freie Chlor, mag es erst als Gas entwickelt werden, oder in Wasser absorbirt sein, durch eine Lösung von Jodkalium absorbiren zu lassen, und das dadurch entstehende Jod maafsanalytisch zu bestimmen. Diese Methode, welche von Bunsen herrührt, führt schnell zum Ziel und giebt genaue Resultate, auch wenn die Menge des Chlors nur gering ist. Zur Bestimmung des freien Jods in einer Lösung von Jodkalium kann man sich der schweflichten Säure oder, und im Ganzen wohl am bequemsten, des unterschweflichtsauren Natrons bedienen. Will man eine Lösung von schweflichter Säure anwenden, so ist es zweckmäfsig, dieselbe sehr stark zu verdünnen, bis sie etwa 0,04$\frac{0}{0}$ schweflichte Säure enthält, und eine gröfsere Menge, etwa 10 Liter, dieser verdünnten Säure zu bereiten, weil es sich sonst nur umständlich vermeiden läfst, dafs die Concentration sich in sehr kurzer Zeit ändert. Nothwendig ist diese starke Verdünnung aber grade nicht. Zum Messen des Volumens der schweflichten Säure kann man sich einer gröfsern Vollpipette oder eines Cylinders von etwa 100 bis 200 CC. Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel bedienen. Die Lösung von unterschweflichtsaurem Natron kann man concentrirter anwenden, so dafs 1 CC. derselben etwa 6 Mgrm. freien Jods entspricht. Zu der Lösung, in welcher das freie Jod bestimmt werden soll, setzt man nun wiederholt ein bestimmtes Volumen der schweflichten Säure oder unterschweflichtsaures Natron aus einer Bürette, bis die Färbung der Lösung vollständig verschwunden ist, und dann nach Zusatz von frisch gekochtem Stärkekleister so lange eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium, bis die blaue Färbung eintritt. Zu der noch durch Jod stark gefärbten Lösung Stärkekleister hinzuzufügen und dann unter-

Digitized by Google

schwefligsaures Natron bis zur Entfärbung, ist nicht zweckmäfsig, weil die Entfärbung dann nicht plötzlich vor sich geht.

Wenn man nun durch einen besonderen Versuch ermittelt, wie viel der Jodlösung erforderlich ist, um etwa 1 Cylinder schweflichter Säure oder 40 CC. unterschweflichtsaures Natron in verdünnter Lösung nach Zusatz von Stärkekleister eben zu bläuen, so läfst sich berechnen, in wie viel CC. Jodlösung so viel freies Jod enthalten ist, als durch das Chlor frei gemacht wurde. Wendet man Jodlösung $\frac{1}{10}$ normal an und eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron, welche ein gleiches Volumen dieser Jodlösung entfärbt, so hat man die Differenz zwischen den CC. verbrauchten unterschweflichtsauren Natrons und Jodlösung nur mit 1,773 zu multipliciren, um die Anzahl der Mgrm. Chlor zu erhalten.

Zur Herstellung der Jodlösung löst man eine genau gewogene Menge, liegend zwischen 6,34 Grm. und etwa 6,40 Grm., reines Jod auf in einer Lösung von etwa 10 Grm. jodsäurefreien Jodkaliums (eine verdünnte Lösung desselben darf durch verdünnte Schwefelsäure nicht sofort gelblich gefärbt werden) in 30 CC. Wasser, und verdünnt nach der schnell erfolgten Lösung mit Wasser von der gewöhnlichen Zimmertemperatur unter Umschütteln bis zum Liter. Diese Lösung wird im Allgemeinen zu concentrirt sein, sie enthält die Menge Jod zu viel, welche man über 6,34 Grm. angewandt hat. Die Anzahl der überschüssigen Mgrm. dividirt durch 6,34 giebt die Anzahl CC. reines Wasser, welche man noch zuzusetzen hat, um die Lösung $\frac{1}{10}$ normal zu erhalten. War das aufgelöste Jod nicht rein, so ist es nothwendig, die Lösung zu untersuchen, um darnach die Menge Wasser, welche aber immer nur gering sein darf, zu bestimmen, welche noch zugesetzt werden mufs. Man vergleicht zu dem Zwecke die Jodlösung vermittelst der Lösung von unterschweflichtsaurem Natron mit einer andern Lösung von Jod, die eine bekannte Menge desselben enthält. Eine solche Lösung erhält man bequem dadurch, dafs man eine genau gewogene Menge, etwa 0,08 Grm., reines jodsaures Kali in etwas Wasser löst, die Lösung nach Zusatz von etwa 1 Grm. Jodkalium, wodurch keine Färbung entstehen darf, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach einigen Augenblicken mit Wasser verdünnt. Auch durch Destillation einer genau gewogenen Menge reinen chromsauren Kalis mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (S. 582) kann man eine solche Lösung erhalten.

Eine Auflösung von Jod in Jodkalium in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, ändert auch in längerer Zeit ihren Gehalt an freiem Jod nicht merklich. Eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron dagegen zersetzt sich meistens allmälig, so dafs man von Zeit zu Zeit die Vergleichung mit der Jodlösung wiederholen mufs. Unterschwef-

Digitized by Google

lichtsaures Natron zersetzt sich mit freiem Jod sowohl in einer neutralen, als in einer sauren Lösung unter alleiniger Bildung von Tetrathionsäure und Jodwasserstoff, dagegen in einer durch saures kohlensaures Natron alkalischen Lösung unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure. In letzterem Falle ist es daher zweckmäfsig, statt des unterschweflichtsauren Natrons eine Lösung von arsenichter Säure in saurem kohlensaurem Natron anzuwenden, welche Lösung zuerst von Mohr zur Reduction von freiem Jod empfohlen ist.

Wird Jod in einer sauren Lösung durch unterschweflichtsaures Natron bestimmt, so mufs der zugefügte Ueberschufs desselben möglichst schnell durch Jodlösung bestimmt werden, weil die unterschweflichte Säure allmälig in schweflichte Säure und Schwefel zerfällt, und dann in Folge dessen zu viel Jod verbraucht wird.

In Betreff der durch vorhandenes freies Jod eintretenden blauen Färbung einer mit Stärkekleister versetzten Lösung soll hier noch bemerkt werden, dafs die Reaction mit steigender Temperatur an Empfindlichkeit abnimmt, und dafs die blaue Farbe um so schöner auftritt, je geringer der Procentgehalt der Lösung an Salzen und Säuren, besonders an Jodkalium und Jodwasserstoffsäure, ist.

Ist nun das freie Chlor in einer Flüssigkeit aufgelöst, so setzt man zu dieser eine Lösung von Jodkalium, oder man läfst ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit in einer verdünnten Lösung von Jodkalium ausfliefsen. Die Menge des anzuwendenden Jodkaliums richtet sich nach der Menge des Chlors, es ist hinreichend, wenn man das Doppelte der äquivalenten Menge anwendet. Nimmt man weniger, so kann sich freies Jod ausscheiden, und das beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultats nicht, oder es kann sich, bei noch weniger Jodkalium, Chlorjod oder gar Jodsäure bilden, welches ein falsches (zu niedriges) Resultat geben würde. In einem solchen Falle genügt es jedoch, vor dem Titriren noch Jodkalium zuzusetzen. Eine übermäfsig grofse Menge von Jodkalium hat jedenfalls keinen Vortheil, beeinträchtigt hingegen durch die Einwirkung auf die blaue Jodstärke die Genauigkeit des Resultats.

Soll das Chlor aus einer Substanz entwickelt werden, so bedient man sich dazu eines wesentlich von Bunsen angegebenen Apparates, der sich durch Einfachheit und Zweckmäfsigkeit auszeichnet. Der Apparat besteht aus 3 Theilen, aus einer Retorte von etwa 200 CC. Inhalt, deren Hals etwa 30^{mm} weit vom Bauch zu einer Kugel von ungefähr 100 CC. aufgeblasen ist, aus einem Kölbchen von 50 CC. Inhalt mit einem gleichmäfsigen Hals von 12^{mm} Weite, und aus einem zu einem Winkel von etwa 45° gebogenen Glasleitungsrohr, dessen kürzerer Schenkel am Ende von gleicher Weite mit dem Halse des Kölbchens ist, und dessen längerer Schenkel kurz vor der Biegung zu einer

kleinen Kugel erweitert und am Ende zu einer feinen Spitze (wie an einer Spritzflasche) ausgezogen ist. Die Länge dieses Schenkels ist so bemessen, dafs die Spitze in den Bauch der Retorte reicht, aber ohne die Wand zu berühren, wenn der Schenkel bis zur kleinen Kugel in den Hals der Retorte eingeführt wird. Ueber das Ende des andern Schenkels ist ein dickwandiger schwefelfreier Kautschuckschlauch geschoben, so dafs das Kölbchen sich leicht durch Einschieben des Halses in den befeuchteten Schlauch, bis die ebenen Glasflächen sich berühren, mit dem Gasleitungsrohr luftdicht verbinden läfst.

Man löst nun das Jodkalium in der Retorte auf, fügt grade so viel Wasser hinzu, dafs der Bauch der Retorte, wenn man diesen nach oben kehrt und gleichzeitig den Hals etwa 45° nach aufwärts richtet, eben vollständig mit der Lösung gefüllt bleibt, und befestigt die Retorte in dieser Lage. Dann übergiefst man die abgewogene Substanz in dem Kölbchen rasch mit etwa 25 CC. Chlorwasserstoffsäure, schiebt den Hals sofort in den Schlauch und das Ableitungsrohr in die Retorte. Das senkrecht herunterhängende Kölbchen erhitzt man mit einem leicht beweglichen Brenner gelinde aber ohne Unterbrechung, bis die Substanz zersetzt ist, läfst darauf die Flüssigkeit noch 2 Minuten lang lebhaft sieden, so dafs die ausströmenden Dämpfe einen pfeipfenden Ton hervorbringen und zieht dann das Kölbchen, indem man mit dem Brenner folgt, damit die Dampfentwickelung nicht aufhört, aus der Retorte. Nachdem man die warm gewordene Lösung in der Retorte abgekühlt hat, giefst man sie in ein Becherglas, spült die Retorte aus und titrirt dann auf oben angegebene Weise. Besser ist es noch, die Retorte während der Destillation durch Wasser kalt zu halten.

Wenn eine Substanz beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure so schnell Chlor entwickelt, dafs sich bei dem angegebenen Verfahren ein Verlust nicht vermeiden läfst, so schiebt man das Kölbchen mit der Substanz nur eine kleine Strecke in den Schlauch bis nahe an einen vorher in demselben gemachten Schlitz, steckt durch diesen die Spitze der mit Chlorwasserstoffsäure gefüllten Pipette, läfst die Säure einfliefsen, aber nicht ganz vollständig, zieht die Pipette heraus und schiebt das Kölbchen ganz ein.

Entwickelt sich neben Chlor eine gröfsere Menge anderes Gas, z. B. Kohlensäure, so dafs sich die umgekehrte Retorte nicht zum Absorbiren anwenden läfst, so verbindet man mit dem Kölbchen zwei Vorlagen (S. 479), von denen die erste die Jodkaliumlösung, und die zweite Wasser mit etwas Jodkalium enthält, und taucht beide Vorlagen ganz in kaltes Wasser.

Wird aus einer Substanz nur Chlorgas (auch kein Wasserdampf) entwickelt, so nimmt man ein Kölbchen mit zwei Hälsen, oder eine

Digitized by Google

kleine Retorte mit langem Tubus, um durch Durchleiten eines anderen Gases das Chlor verdrängen zu können.

Die Bestimmung des freien Chlors kann auch maafsanalytisch durch eine Eisenoxydullösung mit Anwendung von übermangansaurem Kali bewirkt werden. Man vermischt eine gemessene Menge einer etwas sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit der Lösung des Chlors in einer verstopfbaren Flasche zusammen, läfst einige Zeit stehen und bestimmt das noch vorhandene Eisenoxydul vermittelst übermangansauren Kalis. Wegen der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure ist es zweckmäfsig, gegen das Ende des Titrirens vor dem Zusatz der letzten Zehntel CC. übermangansaures Kali einige Zeit zu warten, damit die Lösung kein freies Chlor mehr enthält. Wenn man vorher ein gleiches Volumen derselben Eisenoxydullösung mit übermangansaurem Kali titrirt hat, so erfährt man aus der Differenz das durch Chlor oxydirte Eisenoxydul. Das Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Ammoniak hierbei anzuwenden, ist nicht rathsam.

Nach Wicke kann in einer Lösung von freiem Chlor in Wasser die Menge desselben auf die Weise bestimmt werden, dafs man zu einer bestimmten Menge derselben eine überschüssige Menge von unterschweflichtsaurem Natron hinzufügt (beide Lösungen müssen frei sein von Schwefelsäure), und darauf nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt, um das überschüssige unterschweflichtsaure Natron zu zerstören. Man filtrirt den abgeschiedenen Schwefel, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Menge der entstandenen Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde.

Die Menge des freien Chlors kann übrigens in Lösungen durch gewogene Mengen von Metallen bestimmt werden, welche mit dem freien Chlor unlösliche Chloride bilden, also mit gewogenen Mengen von Quecksilber, und von fein zertheiltem Silber (wie man dasselbe erhält, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, oder wenn man geschmolzenes Chlorsilber durch metallisches Zink reducirt). Man erhält, wenn man die Lösung des Chlors mit den Metallen in einer verstopften Flasche längere Zeit in Berührung gelassen, und oft umgeschüttelt hat, Mengungen von Quecksilberchlorür mit Quecksilber, oder von Chlorsilber mit Silber. Da sich letztere Mengung ohne Nachtheil bei 100° oder auch bei einer noch etwas höheren Temperatur erwärmen läfst, was bei der Mengung des Quecksilberchlorürs mit Quecksilber nicht der Fall ist, so ist die Anwendung des fein zertheilten Silbers wohl vorzuziehen. Der Ueberschufs an Gewicht ergiebt die Menge des freien Chlors. Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Chlormetalle wirken bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht auf Quecksilber und Silber.

Digitized by Google

Man kann sich auch folgender Methode bedienen: Man bringt in die chlorhaltige Flüssigkeit eine gewogene Menge von sehr fein zertheiltem Quecksilberchlorür, am besten solches, das auf nassem Wege dargestellt worden ist. Unter öfterem Umschütteln läfst man dasselbe längere Zeit mit der Flüssigkeit in einer verstopften Flasche in Berührung, bis der Geruch nach freiem Chlor vollständig verschwunden ist. Man filtrirt darauf das ungelöste Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt sein Gewicht, wodurch man die Menge des aufgelösten Chlorids erfährt.

Will man nicht allein freies Chlor, sondern auch das als Chlorwasserstoffsäure oder Chlorid vorhandene bestimmen, so geschieht dies mit grofser Genauigkeit dadurch, dafs man das freie Chlor in Chlorwasserstoffsäure überführt und dann Chlorsilber fällt und wägt (S. 195). Diese Umwandlung in Chlorwasserstoffsäure geschieht am besten durch schweflichte Säure; durch überschüssiges Ammoniak wird zwar fast alles Chlor in Chlorammonium übergeführt, doch bildet sich auch eine geringe Menge chlorsaures Ammoniak, so dafs man dann später zu wenig Chlorsilber erhält. Befindet sich das freie Chlor in einer Lösung, so versetzt man diese mit schweflichter Säure, und entfernt den Ueberschufs derselben vor dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd durch etwas saures chromsaures Kali. Wird das freie Chlor aus einer Substanz entwickelt, so verbindet man das Entwickelungsgefäfs wie S. 583 angegeben mit dem Ableitungsrohr und läfst dann das Gas durch zwei mit schweflichter Säure oder schweflichtsaurem Natron gefüllte Vorlagen gehen.

Man kann übrigens Chlorgas von einer geringen Menge Chlorwasserstoffgas dadurch befreien, dafs man es durch eine längere Gasleitungsröhre leitet, die vorher inwendig durch Einhauchen befeuchtet ist, und es dann auf die angegebene Weise in Chlorsilber überführen.

Bestimmung des Chlors in Verbindungen, die in Wasser auflöslich sind. — Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung, wenn sie auflöslich ist, in Wasser auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlorsilber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung zu beobachten hat, sind schon oben S. 195 angegeben worden. Es ist nur hierbei noch zu bemerken, dafs das Chlorsilber aus Flüssigkeiten sich besser bei einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd ausscheidet, als bei einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, wie bei der Bestimmung des Silbers, und dafs lange anhaltendes, lebhaftes

Digitized by Google

Umrühren das beste Mittel ist, das Chlorsilber zum Zusammenballen und Absetzen zu bringen.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung in Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Sehr häufig mufs man bei der Bestimmung des Chlors in Auflösungen die mit demselben verbundenen Metalle durch Schwefelwasserstoffgas fällen. Wenn man darauf in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd niederschlagen wollte, so würde mit dem Chlorsilber zugleich Schwefelsilber sich abscheiden. In der Mengung das frisch gefällte Chlorsilber von dem Schwefelsilber durch Ammoniak zu trennen, ist umständlich und macht die quantitative Bestimmung des Chlors minder sicher. Durch Erhitzen der Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist nicht rathsam, da dann auch etwas Chlorwasserstoff verflüchtigt werden könnte. Das beste Mittel, den aufgelösten Schwefelwasserstoff zu zerstören, ohne dabei einen Verlust von Chlor befürchten zu müssen, ist eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die zu dem Zweck vorräthig gehalten werden kann. Durch das Zusetzen derselben wird aus dem aufgelösten Schwefelwasserstoff nur etwas Schwefel abgeschieden, der kein Chlor enthält und abfiltrirt werden kann. Dann erst wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. — Mit demselben Erfolge kann man auch eine Lösung von saurem chromsaurem Kali anwenden. Dagegen geht es nicht an, durch ein Kupferoxydsalz den Schwefelwasserstoff zu entfernen, weil der dadurch entstehende Niederschlag auch Chlorkupfer enthält. Aehnlich wie das Kupferoxyd verhalten sich viele Metalloxyde.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen, was man durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt.

Eben so wie man auf maafsanalytischem Wege die Menge des Silbers in einer Lösung mit grofser Genauigkeit durch eine Lösung von Chlornatrium bestimmt (S. 196), kann man auch umgekehrt den Chlorgehalt in einer Flüssigkeit, wenn derselbe an Wasserstoff oder

Digitized by Google

an ein Metall gebunden ist, durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von einem bestimmten Gehalte maafsanalytisch finden.

Eine Modification dieses Verfahrens ist von Levol vorgeschlagen worden. Um den Punkt der genauen Ausfällung des Chlors durch die Silberlösung gut erkennen zu können, fügt er zu der Lösung des Chlormetalles ungefähr $\frac{1}{10}$ Volumen einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron hinzu. Sobald dann alles Chlor von der Silberlösung gefällt worden ist, fängt ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd sich zu bilden an, der beim Schütteln nicht verschwindet. Es ist nöthig, dafs die Lösung des salpetersauren Silberoxyds, so wie auch die Lösung des zu prüfenden Chlormetalls neutral sind. In freier Chlorwasserstoffsäure kann daher der Chlorgehalt auf diese Weise nicht bestimmt werden, wenn sie vorher nicht genau durch ein Alkali gesättigt worden ist.

Statt des phosphorsauren Natrons hat Mohr die Lösung von chromsaurem Kali vorgeschlagen; die Anwendung desselben ist allgemein angenommen worden, weil man durch dasselbe noch sicherer den Punkt der genauen Ausfällung des Chlors treffen kann. Man fügt zu der zu prüfenden Lösung des Chlormetalls (das sich farblos in Wasser auflösen mufs) einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali, wodurch sie hellgelb gefärbt wird, und tröpfelt dann die Silberlösung hinzu. Jeder Tropfen derselben bildet bei seinem Einfallen einen rothen Fleck von chromsaurem Silberoxyd, das aber beim Umschütteln verschwindet, und sich in Chlorsilber verwandelt, so lange noch Chlormetall aufgelöst ist. Wenn aber die erste Spur einer Röthung bleibt, so ist alles Chlor gefällt worden. Die Bestimmung des Chlors nach diesem Verfahren ist äufserst genau, wenn die Menge des Chlorids nur gering ist, und in möglichst wenig Wasser aufgelöst ist.

Abscheidung löslicher Chlorverbindungen von anderen löslichen Salzen. — Die Abscheidung des Chlors aus Verbindungen, welche in Wasser löslich sind, kann auch durch Silberoxyd bewerkstelligt werden. Es wird dann Chlorsilber gefällt, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Metall als Oxyd im Wasser aufgelöst bleibt, wenn es darin löslich ist, oder sich gemeinschaftlich mit dem Chlorsilber abscheidet, wenn es in Wasser unlöslich ist. Zu vielen Versuchen kann man statt des Silberoxyds kohlensaures Silberoxyd anwenden, welches solche lösliche Chlormetalle gänzlich fällt, deren entsprechende Oxyde mit der Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben.

Auf diese Weise kann man bei Analysen gewisse Chlormetalle, namentlich die Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden,

Digitized by Google

so wie das Chlormagnesium aus Lösungen von anderen Salzen und zwar von den jenen Chlorverbindungen entsprechenden Sauerstoffsalzen auf eine leichte und schnelle Weise trennen. Man hat zu einem ähnlichen Zwecke wie weiter unten gezeigt werden wird, das phosphorsaure Silberoxyd angewandt; die Anwendung des Silberoxyds und des kohlensauren Silberoxyds ist indessen vortheilhafter.

Man bereitet das Silberoxyd zu diesem Zwecke einfach auf die Weise, dafs man die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von sehr reinem Kalihydrat im Ueberschufs versetzt, und das gefällte Oxyd durch Decantiren mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur auswäscht, was sehr leicht bewerkstelligt wird. So lange noch im Waschwasser Kalihydrat enthalten ist, ist dasselbe frei von Silberoxyd, das sich erst dann in Wasser aufzulösen anfängt, wenn es vollkommen rein von Kali ist. Man kann daher mit dem Auswaschen aufhören, wenn das Waschwasser mit Chlorwasserstoffsäure eine sehr schwache Opalisirung hervorbringt. — Das kohlensaure Silberoxyd wird am besten aus der salpetersauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Das kohlensaure Silberoxyd ist zwar im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich, weshalb man einen grofsen Ueberschufs vermeiden mufs; jedoch ist die Anwendung des kohlensauren Ammoniaks zweckmäfsig, um jeder Einmengung von feuerbeständigen kohlensauren Alkalien vorzubeugen. Auch das kohlensaure Silberoxyd ist in einem geringen Grade in Wasser löslich.

Das Silberoxyd und das kohlensaure Silberoxyd werden mit so vielem Wasser übergossen, dafs sie damit einen dünnen Brei bilden und in verschlossenen Gläsern an dunklen Orten aufbewahrt. Nach jahrelangem Stehen werden sie von dichterer Beschaffenheit, und verlieren bedeutend von ihrer Wirksamkeit.

Die alkalischen Chlormetalle werden in ihren Lösungen durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd in Chlorsilber verwandelt, welches mit dem überschüssigen Reagens ungelöst zurückbleibt, während Alkalihydrat oder kohlensaures Alkali aufgelöst wird. Die Zersetzung geschieht aber bei Anwendung von Silberoxyd nur bei gewöhnlicher Temperatur; wird das Ganze gekocht, so ist wiederum in der Lösung alkalisches Chlormetall enthalten, weil das Alkalihydrat beim Kochen das Chlorsilber zum Theil zersetzt, bei gewöhnlicher Temperatur indessen dasselbe nicht angreift (Theil I, S. 339).

Die Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden werden durch Silberoxyd in Chlorsilber verwandelt, während die alkalische Erde sich auflöst, so weit es ihre Löslichkeit erlaubt. Durch kohlensaures Silberoxyd hingegen werden dieselben vollständig als ein Gemenge von Chlorsilber und von kohlensaure Erde gefällt. Durch das das kohlensaure Silberoxyd können daher die auflöslichen Verbin-

dungen der alkalischen Erden mit Salpetersäure und anderen Säuren von ihren Chlorverbindungen getrennt werden. Erstere bleiben aufgelöst; während letztere mit dem Ueberschufs des kohlensauren Silberoxyds ungelöst zurückbleiben. Da letzteres nicht vollkommen unlöslich ist, so löst sich etwas von ihm auf. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die salpetersauren alkalischen Erden eine gröfsere Menge von kohlensaurem Silberoxyd auflösen, als Wasser. In der filtrirten Lösung ist daher die ganze Menge des salpetersauren Salzes, aber auch etwas Silberoxyd enthalten, das man durch etwas Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelsilber entfernen kann. In dem unlöslichen Rückstande ist aber keine Salpetersäure enthalten.

Auch das Chlormagnesium wird sowohl durch Silberoxyd, als auch durch kohlensaures Silberoxyd vollständig als Chlorsilber, und als Magnesia oder als kohlensaure Magnesia gefällt. Geschieht die Fällung durch Silberoxyd, so bleibt etwas Magnesia gelöst, aber nicht mehr, als dieselbe in Wasser auflöslich ist. Wird aber das Chlormagnesium kochend mit Silberoxyd behandelt, so sind in der filtrirten Lösung keine Spuren von Magnesia zu entdecken. — Es kann auf diese Weise das Chlormagnesium nicht nur von der salpetersauren Magnesia, sondern auch von der schwefelsauren Magnesia getrennt werden.

Die meisten der übrigen Chlorverbindungen werden zwar auf ganz ähnliche Weise als Chlorsilber und als Oxyd und als kohlensaures Oxyd durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd niedergeschlagen, aber sie können nicht von den ihnen entsprechenden Sauerstoffsalzen getrennt werden, weil durch das Silberoxyd alle Oxyde mit Ausnahme der alkalischen Enden und der Magnesia entweder gänzlich oder theilweise gefällt werden. Die Chlorverbindungen scheiden sich dann also gemeinschaftlich mit den Oxyden der Sauerstoffsalze ab.

Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen. — Sollen flüchtige Chlorverbindungen analysirt werden, wie die Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Tantal, Niob, Wolfram, Molybdän, Antimon, Zinn, Kiesel, Bor, Aluminium, Beryllium, Zirconium, so löst man sie in Wasser auf; viele derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lassen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auflösen. Einige dieser Verbindungen hingegen werden durch Wasser nicht vollständig gelöst. Die Verbindungen des Chlors mit Schwefel, und eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser tellurichter Säure auch noch metalli-

Digitized by Google

sches Tellur ungelöst zurückläfst. Die Verbindungen des Niobs und des Tantals hinterlassen bei der Behandlung mit Wasser die den Chloriden entsprechenden Säuren ungelöst, was auch bei den Verbindungen des Chlors mit dem Wolfram und dem Molybdän und den Acichloriden dieser Metalle der Fall ist, obgleich nicht die ganze Menge der Säuren sich abscheidet.

Mit den sich ganz in Wasser auflösenden Verbindungen verfährt man in vielen Fällen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, und fügt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Dies kann indessen nur dann geschehen, wenn das durch Zersetzung des Wassers entstandene Oxyd mit der Salpetersäure des Silberoxyds eine lösliche Verbindung bildet, und keine bedeutende Neigung hat, sich mit dem Silberoxyd zu verbinden, und mit demselben eine unlösliche oder in Salpetersäure schwer lösliche Verbindung zu bilden. In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die mit dem Chlor verbunden gewesene Substanz, nachdem man das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser Vorsichtsmaafsregeln nothwendig, wenn hierbei kein Verlust stattfinden soll. Da nämlich die flüchtigen Chlorverbindungen meistentheils beim Zutritt der Luft stark dampfen, so mufs das Abwägen derselben beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser mufs man besonders vorsichtig sein, da fast alle diese Verbindungen bei der Zersetzung durch Wasser sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein Theil der entstehenden Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange, feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbindung, dafs man sie so stark, als es das dünne Glas aushalten kann, erhitzt, und den Hals in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel mufs so fein sein, dafs während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen

Digitized by Google

kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dafs etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren geht, wenn man Sorge trägt, dafs der Glasstöpsel nicht bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Wasser abgeschleudert wird. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dafs die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, so sammelt man am zweckmäfsigsten das Chlorid in einer Glasröhre von nicht zu geringem Durchmesser, welche an beiden Enden so weit ausgezogen ist, dafs sie an diesen leicht vermittelst der Flamme einer Lampe zugeschmolzen werden kann. Es ist am besten, ein solches Chlorid, welches der Untersuchung unterworfen werden soll, bei seiner Bereitung in einer oder einigen von solchen Glasröhren zu sammeln. Wird das Chlorid durch Einwirkung von freiem Chlorgas auf ein Metall oder Metalloid oder auf ein Gemenge von Sauerstoffverbindungen und Kohle bereitet, so treibt man, nachdem sich das Chlorid gebildet und alle Theile des Apparates mit trocknem Chlorgas gefüllt sind, vermittelst äufserer Erhitzung das Chlorid in eine längere Glasröhre von gröfserem Durchmesser, welche an mehreren Stellen so dünn ausgezogen worden, dafs an diesen ausgezogenen Stellen das Glas durch die Flamme einer Lampe leicht zugeschmolzen werden kann, und läfst das Chlorid sich möglichst in der Mitte der einzelnen Theile der Glasröhre absetzen, so dafs die ausgezogenen Stellen vollkommen frei davon erhalten werden. Man läfst darauf den ganzen Apparat vollständig erkalten, während der Strom des getrockneten Chlorgases langsam durch die Glasröhre geleitet wird. Nach dem Erkalten führt man einen Strom von gut getrockneter atmosphärischer Luft so lange durch die Glasröhre, bis das Chlorgas vollkommen verdrängt worden ist, und keine Nebel sich mehr zeigen, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab an das Ende der Glasröhre gehalten wird. — Man schmelzt darauf an den Stellen, wo die Glasröhre ausgezogen worden war, dieselbe durch die Flamme einer passenden Lampe zu, um das erhaltene Chlorid zu den verschiedenen Versuchen gut aufbewahren zu können.

Behufs der analytischen Untersuchung wird eine an beiden Seiten zugeschmolzene Glasröhre mit dem zu untersuchenden Chloride gewogen. Mit einer scharfen Feile schneidet man dann eine der Spitzen ab, und stellt die Glasröhre mit dem geöffneten Theile nach unten

Digitized by Google

in ein passendes hohes Gefäfs mit Wasser. Auf diese Weise wird das Chlorid höchst langsam durch das Wasser zersetzt, indem zuerst die Dämpfe desselben sich in dem Wasser lösen, wodurch dasselbe sehr allmälig in der Glasröhre in die Höhe steigt. Durch vorsichtiges Neigen läfst man nach einiger Zeit das Wasser mit dem Chloride in Berührung kommen, um die Zersetzung desselben zu beschleunigen, wobei aber zu verhüten ist, dafs dieselbe zu rasch vor sich geht, und mit dem Dampfe des Chlorids gefüllte Luftblasen entweichen. Wenn die Zersetzung vollständig geschehen ist, wird die Glasröhre vollständig gereinigt, getrocknet und mit der abgeschnittenen getrockneten Spitze gewogen, wodurch sich die Menge des zersetzten Chlorids ergiebt.

Viele flüchtige Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dafs der Wasserstoff derselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff derselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit eine Säure oder ein Oxyd bildet, die sich im Wasser oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflösen. Kennt man den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergiebt sich dann die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann auch dadurch den dem Chlorgehalt entsprechenden Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxyds leicht berechnen, wenn dieser nicht bekannt ist.

Bei diesen Untersuchungen kann man die Richtigkeit des gefundenen Resultats mit grofser Sicherheit beurtheilen. Hat man die Menge des Chlors, so wie die Menge des mit demselben verbunden gewesenen Körpers als Oxyd aus einer gewogenen Menge der Chlorverbindung bestimmt, so giebt der Ueberschufs die Menge des Sauerstoffs an, welche zur Oxydation des Körpers nothwendig war. Diese Sauerstoffmenge mufs, wenn die Untersuchung mit Umsicht und Genauigkeit ausgeführt worden ist, genau ein Aequivalent von der gefundenen Chlormenge sein.

Wenn die Zusammensetzung der flüchtigen Chlorverbindungen durch die angeführten Schlüfse gefunden werden soll, so mufs man sich hüten, diese unbedingt auf flüchtige Chlorverbindungen auszudehnen, bei deren Bereitung ein sauerstoffhaltiger Körper angewandt worden ist. Denn solche Verbindungen können neben einem reinen Chlorid eine Sauerstoffsäure oder ein Oxyd desselben Metalles enthalten, welches im Chlorid enthalten ist. Man kann die Gegenwart

Digitized by Google

des Sauerstoffs häufig auf keine andere Weise leicht beweisen, als dafs man eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser auflöst, und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure, so wie die Menge der in der Auflösung enthaltenen Sauerstoffsäure oder des Oxyds bestimmt. Berechnet man aus ersterer den Gehalt an Chlor, aus letzterer den Gehalt des Metalles, und erhält man einen ansehnlichen Verlust, so kann dieser nur aus Sauerstoff bestehen, der mit einem Theile des Metalles eine Säure oder ein Oxyd gebildet hat. — Sehr häufig können wegen Unterlassung einer solchen analytischen Untersuchung grofse Mifsgriffe begangen werden.

Der Gang der Untersuchung der in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen, wie er oben angegeben worden ist, pafst indefs nicht für alle; bei einigen mufs man etwas anders verfahren. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen anderen Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen ist es nämlich nöthig, dafs man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Wenn diese Verbindungen durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so kann es bisweilen geschehen, dafs beim Hinzusetzen eines Ueberschufses von Silberoxydauflösung neben dem Chlorsilber eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyd oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf.

Trennung des Chlors vom Phosphor und Arsenik. — Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, so wie die Chlorverbindung des Arseniks, durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung, vor dem Zusetzen der Silberoxydauflösung, eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem und arsenichtsaurem Silberoxyd bleibt. Auch in der Auflösung des flüfsigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert ein Zusatz von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Die Menge der Salpetersäure darf in diesem Falle aber nicht zu gering sein, denn sonst findet eine theilweise Reduction des Silbers statt. — Die Chlorverbindung des Arseniks scheidet bei der Auflösung arsenichte Säure aus, zu deren Auflösung, welche nothwendig ist, wenn die Menge des Chlors bestimmt werden soll, man am besten verdünnte Schwefelsäure anwendet,

Digitized by Google

da diese die arsenichte Säure besser auflöst, als verdünnte Salpetersäure.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus den Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet sich bei der Behandlung mit Wasser ein Theil des Schwefels milchicht ab, der andere Theil verwandelt sich in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert sehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten Säure ganz vollendet ist. — Zur Bestimmung des Chlors ist es daher zweckmäfsiger, den Chlorschwefel durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali zu zersetzen und dann die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen. — Zur Bestimmung des Schwefels läfst man die dünne Kugel mit dem Chlorschwefel in eine gröfsere Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, die einen Ueberschufs von starkem Chlorwasser enthält, hineinfallen, zerdrückt die Kugel mit einem Glasstab und schüttelt dann sofort heftig. In einigen Augenblicken ist aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, welche als schwefelsaure Baryterde gefällt wird.

Die höchste Chlorverbindung des Schwefels, die der Schwefelsäure entsprechend zusammengesetzt ist, Sauerstoff enthält und als schwefelsaures Schwefelchlorid betrachtet werden kann, läfst sich leicht analysiren, da sie in Wasser leicht und vollständig auflöslich ist, und die Auflösung sich wie eine Auflösung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verhält. Man versetzt sie zuerst mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, bestimmt die Menge des Chlorsilbers, entfernt das überschüssige Silberoxyd und die Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dann durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde.

Trennung des Chlors vom Selen. — Wenn man die Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser auflöst, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure; aus Selenchlorür scheidet sich aufserdem ein Theil des Selens ab. Man läfst das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, dann filtrirt man es auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt seine Menge. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zunächst nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volum Salpetersäure vom spec. Gew. 1, 2 durch allmäliges Hinzufügen einer ebenfalls mit $\frac{1}{4}$ Volum Salpetersäure vermischten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber. Durch heftiges Umrühren kann man es dahin bringen, dafs das Chlorsilber sich so weit absetzt, dafs man leicht erkennen kann, ob ein Tropfen der Silberoxydlösung noch eine Trübung hervorbringt.

Digitized by Google

Der Niederschlag wird, nachdem die Lösung bis zum Kochen erhitzt und wieder erkaltet ist, filtrirt und ausgewaschen, zuerst mit einem Gemisch aus ⅔ Volum Salpetersäure und 1 Volum Wasser, bis das Filtrat durch Chlorwasserstoffsäure nicht im Mindesten mehr getrübt wird, und dann mit reinem Wasser, bis die saure Reaction vollständig aufhört. Man dampft darauf das Filtrat nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein, um die Salpetersäure zu entfernen, filtrirt die geringe Menge Chlorsilber ab, und bestimmt schliefslich die selenichte Säure nach der S. 441 angeführten Methode durch Fällen mit schweflichter Säure.

Die Ausfällung des Chlors bei Gegenwart der selenichten Säure hat jedoch wegen der Bildung des selenichtsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten, und man kann die Untersuchung auch auf die Weise einrichten, dafs man in der wässerigen Auflösung zuerst die selenichte Säure als Schwefelselen vermittelst Schwefelwasserstoffgas fällt, und aus diesem das Selen nach der S. 442 angegebenen Methode bestimmt. In der vom Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man jede Spur des aufgelösten Schwefelwasserstoffs durch etwas schwefelsaure Eisenoxydauflösung (S. 586), worauf die Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber ohne alle Schwierigkeiten geschehen kann.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich tellurichte Säure abscheidet, welche durch die zugleich entstehende Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die tellurichte Säure aufgelöst. Man kann dann aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure, die tellurichte Säure durch schweflichte Säure bestimmen. — Auf diese Weise hat man bei der Bestimmung des Chlors nicht mit Schwierigkeiten zu kämpfen, wie sie beim Chlorselen auftreten, da das tellurichtsaure Silberoxyd leichter in freien Säuren löslich ist, als das selenichtsaure Silberoxyd. Läfst man indessen eine Lösung von tellurichter Säure in Salpetersäure, zu welcher man salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt hat, einige Zeit stehen, so bilden sich kleine demantglänzende, in Wasser unauflösliche Krystalle von tellurichtsaurem Silberoxyd.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus tellurichter Säure besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes

Digitized by Google

schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches auf einem gewogenen Filtrum filtrirt wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man dann, wie oben angegeben, die Chlorwasserstoffsäure und die tellurichte Säure bestimmen.

Sind in einer Lösung Chlorwasserstoffsäure und tellurichte Säure gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd gefällt worden, so kann der Niederschlag von Chlorsilber und von tellurichtsaurem Silberoxyd nach dem Trocknen in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt werden. Das Chlorsilber wird dadurch unter Entwickelung von Chlorwasserstoff in metallisches Silber verwandelt, das Chlorwasserstoffgas kann in verdünntem Natronhydrat aufgefangen, und wiederum als Chlorsilber bestimmt werden, während das tellurichtsaure Silberoxyd in Tellursilber verwandelt wird, das durch ferneres Glühen im Wasserstoffgase nicht verändert wird. Man kann im Rückstand die Menge des Tellurs auf die so eben erwähnte Weise finden.

Trennung des Chlors vom Zinn. — Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid in Wasser eine Silberoxydauflösung, so kann, selbst wenn die Auflösung mit Salpetersäure versetzt worden ist, die ganze Menge des Zinnoxyds als zinnsaures Silberoxyd neben dem Chlorsilber gefällt werden. Durch Salpetersäure kann man beide nicht von einander trennen. Man mufs daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da aber das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung etwas erwärmt wird, wodurch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können, so mufs die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn man zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt hat, so scheidet sich das Schwefelzinn besser ab, und die Digestion in einer verschlossenen Flasche ist nicht nöthig. Hat sich nun nach längerer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt, so wird es abfiltrirt und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es S. 272 angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst durch schwefelsaure Eisenoxydauflösung der aufgelöste Schwefelwasserstoff zerstört, und dann das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt.

Trennung des Chlors vom Zinn und vom Schwefel. — Die flüchtigen Verbindungen von Zinnchlorid mit Schwefelchlorid, welche in krystallisirtem Zustand dargestellt werden können, werden zur Untersuchung in einer an beiden Seiten zugeschmolzenen Glasröhre abgewogen, sodann die Spitze an einer Seite abgebrochen, und

Digitized by Google

mit der offnen Spitze in ein geräumiges, mit einem Glasstöpsel zu verschliefsendes Glas gebracht, in welchem eine angemessene Menge von verdünnter Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,2) enthalten ist. Die Säure steigt langsam in die Röhre und löst die Substanz auf ohne Schwefel abzuscheiden (nur wenn die Salpetersäure mit noch mehr Wasser verdünnt ist, kann eine Spur von Schwefel ungelöst zurückbleiben). Durch die mit Wasser verdünnte Auflösung wird Schwefelwasserstoffgas geleitet um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen, und dann das Chlor auf die so eben beschriebene Weise abgeschieden.

Um den Schwefelgehalt der Verbindung zu bestimmen, mufs eine zweite gewogene Menge der Verbindung angewandt werden. Zu diesem Zweck kann zur Auflösung eine stärkere Salpetersäure angewandt werden. Nach dem wiederholten Eindampfen der Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure kann aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde vollkommen gefällt werden. Dieselbe ist nicht durch Zinnoxyd verunreinigt.

Trennung des Chlors vom Titan. — Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Die Titansäure fällt man durch Ammoniak, erwärmt darauf sehr gelinde, bis der Ueberschufs des Ammoniaks fast ganz verjagt worden ist und filtrirt dann die gefällte Titansäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Die Verbindungen des Titans mit Schwefel und Chlor werden auf eine ähnliche Weise in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wie die des Zinns mit Schwefel und Chlor (S. 596). Aus der Auflösung wird die Titansäure durch Ammoniak gefällt; die filtrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure übersättigt, das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, sodann durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silberoxyd abgeschieden und die Salpetersäure entfernt, und endlich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt.

Trennung des Chlors vom Antimon. — Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so mufs zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dafs nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon, welches dann auf die Weise weiter untersucht wird, wie es S. 291 gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zer-

Digitized by Google

stören, und fällt nach Abscheidung des Schwefels das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbindung des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, oder die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Butyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, dafs während der Zersetzung durch Wasser ein Verlust entstehe. Das Abwägen derselben und das Auflösen in Wasser kann daher auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat hierbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, welche S. 591 angegeben worden sind.

Bei diesen Untersuchungen wäre es wünschenswerth, die Anwendung der Weinsteinsäure entbehren zu können. Es ist dies indessen nicht möglich. Zersetzt man die Verbindungen des Antimons mit dem Chlor durch grofse Mengen von Wasser, leitet durch die milchichten Flüssigkeiten so lange Schwefelwasserstoffgas unter fleifsigem Umrühren, bis in dem erzeugten Schwefelantimon keine weifse Einmengung zu bemerken ist, und setzt das Durchleiten da Gases selbst mehrere Tage hindurch fort, so ist es dennoch nicht möglich, das Schwefelantimon von allem Chlor zu befreien, wenn auch das Auswaschen mit Wasser, das Schwefelwasserstoff enthält, sehr lange fortgesetzt wird. Nur wenn das durch Wasser ausgeschiedene Oxyd des Antimons vollständig mit Hülfe von Weinsteinsäure aufgelöst wird, ist es möglich, das Schwefelantimon aus dem Chlorantimon chlorfrei zu erhalten.

Trennung des Chlors vom Antimon und vom Schwefel. — Die Verbindungen des Antimonchlorids mit Schwefelchlorid werden am besten so zerlegt, dafs man gewogene Mengen derselben auf dieselbe Weise wie bei den analogen Verbindungen des Zinns (S. 596) in verdünnter Salpetersäure auflöst. Die Auflösung erfolgt unter Entwickelung von gelbröthlichen Dämpfen vollständig, und es scheidet sich weder Antimonoxyd noch Antimonsäure aus. Da durch die Verdünnung der Lösung mit Wasser keine Trübung erfolgt, so kann, ohne dafs Weinsteinsäure zur verdünnten Lösung hinzugefügt wird, Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe geleitet werden, um das Antimon als Schwefelantimon zu fällen, in welchem man die Menge des Antimons bestimmt. In der filtrirten Flüssigkeit wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch essigsaures oder salpetersaures Eisenoxyd das Chlor durch Silberoxydlösung bestimmt. Nachdem das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure entfernt worden, wird durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen.

Schneider hat die krystallisirten Verbindungen von Chlorantimon und Schwefelantimon auf die Weise analysirt, dafs er sie mit

Digitized by Google

einer mäfsig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron digerirte, die Flüssigkeit nach dem Erkalten, während dessen sich etwas Schwefelantimon (als Kermes) abschied, mit Essigsäure schwach ansäuerte, zur Entfernung kleiner Mengen von aufgelöstem Antimon etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzufügte und filtrirte. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde dann nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd das Chlor durch eine Silberoxydlösung gefällt. Der Rückstand auf dem Filtrum, der sämmtliches Antimon enthielt, wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und aus der mit Weinsteinsäure versetzten und verdünnten Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. In dem erhaltenen Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon bestimmt. — Zur Bestimmung des Schwefels wurde eine zweite Menge der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt, nach völliger Oxydirung des Schwefels Weinsteinsäure hinzugefügt, und aus der verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde gefällt (S. 455).

Die Verbindungen des Chlors mit dem Tantal und mit dem Niob sind fast die einzigen, welche durch die Behandlung mit Wasser metallische Oxyde bilden, welche in der zugleich entstehenden Chlorwasserstoffsäure nicht oder fast nicht löslich sind. Nach der Zersetzung des Tantalchlorids durch Wasser setzt man Ammoniak in mäfsigem Ueberschufs zu der Flüssigkeit und kocht einige Zeit, bis das freie Ammoniak fast vollständig verflüchtigt ist. Man bewirkt hierdurch, dafs dem Niederschlag alles Chlor entzogen wird, dafs die Säure sich vollständig abscheidet und dafs sie sich besser filtriren läfst. Aus der filtrirten Lösung wird nach Zusatz von etwas Salpetersäure Chlorsilber gefällt. Das erhaltene Chlorsilber wird nach der Reduction durch Erhitzen in Wasserstoffgas in Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung vollständig eingedampft, um alle freie Säure zu vertreiben. Der Rückstand mufs mit reinem Wasser eine klare und neutrale Lösung geben. Enthielt das Chlorsilber Tantalsäure, so bleibt dieselbe ungelöst.

Trennung des Chlors von dem Niob. — Auf gleiche Weise, wie das Tantalchlorid sind die Chloride des Niobs zu analysiren, jedoch läfst sich die Niobsäure nicht ganz so leicht vollständig abscheiden als die Tantalsäure. Bei der Analyse des Niobchlorids wie auch des Nioboxychlorids ist es nothwendig, die Flüssigkeit längere Zeit mit einem Ueberschufs von Ammoniak zu erhitzen und dann das freie Ammoniak fast ganz zu vertreiben.

Trennung des Chlors vom Molybdän. — Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure von der Molybdänsäure in den wässerigen Auflösungen des Chlormolybdäns ist mit ähnlichen Schwierigkeiten

Digitized by Google

verknüpft, wie die der Chlorwasserstoffsäure von der selenichten Säure (S. 594).

Wird aus einer sauren Auflösung, die Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber gefällt, so enthält das letztere fast immer molybdänsaures Silberoxyd. Man verfährt daher besser so, dafs man zuerst auf die S. 519 angegebene Weise durch Schwefelwasserstoffwasser Schwefelmolybdän abscheidet und dann aus der filtrirten Lösung nach Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch saures chromsaures Kali oder schwefelsaures Eisenoxyd vermittelst salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber fällt. Ist statt Molybdänsäure eine andere Oxydationsstufe des Molybdäns vorhanden, so kann man diese in Molybdänsäure überführen und dann ganz auf dieselbe Weise verfahren. Die Oxydation zu Molybdänsäure kann sehr gut durch übermangansaures Kali bei etwa 70° bewirkt werden. Das Molybdänchlorür kann durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat zersetzt werden, es scheidet sich Molybdänoxydulhydrat ab, während das Chlor als Chlorkalium in Lösung geht (Th. I, S. 516).

Trennung des Chlors vom Wolfram. — Wenn Wolframchlorid oder Wolframacichlorid durch Wasser zersetzt worden ist, ist die Trennung der Wolframsäure von der Chlorwasserstoffsäure schwierig; man begnügt sich meistens, blofs die Wolframsäure zu bestimmen, was auf die Weise geschehen kann, dafs man die Auflösung des Chlorwolframs mit Ammoniak übersättigt, sie zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse glüht, wodurch man reine Wolframsäure erhält. Würde man die ammoniakalische Auflösung des Chlorwolframs durch Salpetersäure sauer machen, so würde zwar Wolframsäure, aber nicht die ganze Menge derselben, gefällt werden, und würde man zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung hinzufügen, so würde Chlorsilber mit wolframsaurem Silberoxyd niedergeschlagen werden, welche beide nicht durch Salpetersäure, auch nicht nach vorheriger Behandlung mit kohlensaurem Natron, vollständig zu trennen sind.

Die Bestimmung des Chlors in den Chlorverbindungen des Wolframs wird sich aber auf die weiter unten beschriebene Weise (S. 606) durch Destillation mit Schwefelsäure ausführen lassen.

Es sind in neuerer Zeit die verschiedenen Arten des Chlorwolframs und des Wolframacichlorids einer genauen quantitativen Analyse unterworfen worden. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde die Menge des Wolframs als Wolframsäure bestimmt und die Menge des Chlors als Chlorsilber. Er ist indessen nicht angegeben worden, auf welche Weise die Chlorwasserstoffsäure so von der Wolframsäure getrennt wurde, dafs man sie als Chlorsilber fällen konnte.

Digitized by Google

Trennung des Chlors vom Chrom. — Die Auflösung des Chromsuperoxychlorids mufs ammoniakalisch gemacht werden, und zwar mufs man unmittelbar nach der Behandlung des Chlorids mit vielem Wasser Ammoniak hinzufügen, damit durch Einwirkung der freien Chlorwasserstoffsäure auf Chromsäure sich nicht freies Chlor bilde. Besser ist es daher, man löst das Chlorid gleich in Wasser auf, zu welchem man vorher Ammoniak gesetzt hat. Man macht darauf die ammoniakalische Auflösung durch Salpetersäure sauer und versetzt sie mit salpetersaurem Silberoxyd. Mit dem Chlorsilber fällt häufig, besonders aus nicht stark verdünnten Auflösungen, schwer lösliches chromsaures Silberoxyd, das aber durch verdünnte Salpetersäure und heifses Wasser leicht aufgelöst werden kann. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit kann man das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch auch die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, welches durch Ammoniak niedergeschlagen werden kann.

Was die Analyse des Chromchlorids betrifft, so ist zu bemerken, dafs, nach Péligot's Erfahrungen, in der Auflösung des neutralen grünen Chromchlorids durch salpetersaures Silberoxyd nicht der ganze Chlorgehalt als Chlorsilber gefällt werden kann, sondern nur zwei Drittel desselben; aus der blauen Modification hingegen kann auf diese Weise der ganze Chlorgehalt niedergeschlagen werden (Th. I, S. 534). In jedem Fall mufs man daher aus den Auflösungen des Chromchlorids zuerst durch Ammoniak das Chromoxyd, und darauf in der filtrirten und durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen.

Das unlösliche pfirsichblüthrothe Chromchlorid kann durch lange fortgesetztes Erhitzen mit Ammoniak gänzlich, aber freilich nur sehr langsam zersetzt werden. Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzen es beim Kochen etwas schneller und nach längerer Zeit. Eine Lösung von Kalihydrat bewirkt die Zersetzung beim Kochen noch schneller, jedoch auch noch sehr langsam. Man kann die Menge des Chlors dann in der alkalischen Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Salpetersäure durch eine Silberoxydlösung bestimmen.

Die Menge des Chroms indessen bestimmt man in den beiden Modificationen des Chromchlorids durch vorsichtiges Glühen beim Zutritt der Luft. Es bildet sich dann unter Entwicklung von Chlor Chromoxyd, aus dessen Menge man die des Chroms berechnet.

Trennung des Chlors vom Quecksilber im Quecksilberchlorid. — In den Auflösungen des Quecksilberchlorids darf nicht zuerst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt werden. Das Chlorsilber würde dann mit etwas Quecksilberchlorid oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd verbunden niederfallen. Schmilzt man

dann ein solches Chlorsilber, so entweicht etwas Quecksilber als Chlorid, und das geschmolzene Chlorsilber enthält etwas metallisches Silber. Mann mufs daher in der Auflösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber fällen, in der abfiltrirten Flüssigkeit durch schwefelsaures Eisenoxyd den überschüssigen Schwefelwasserstoff zerstören und dann erst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber niederschlagen.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen oder sehr schwer löslichen Verbindungen. — Mehrere chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, von diesen lösen sich jedoch einige, namentlich Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden in Säuren auf. Hat man eine solche Verbindung zu untersuchen, so verdünnt man nach dem Auflösen in einer Säure das Ganze mit Wasser, und versetzt es mit einer Silberoxydauflösung, um durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt auf dieselbe Weise zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheil. Wenn indessen die Auflösung in der Wärme geschieht, so kann durch die Salpetersäure Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch vorzüglich nur dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure bis zur Trocknifs eindampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaures Silberoxyd wohl immer die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Lösen sich die in Wasser unlöslichen Chlormetalle auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür, so mufs man zu ihrer Untersuchung einen der folgenden Wege einschlagen.

Zersetzung der Chlormetalle durch Erhitzen in Wasserstoffgas. — Im Allgemeinen werden die Chlorverbindungen durch Wasserstoff zwar nicht so leicht zersetzt, als die Sauerstoffverbindungen, doch können die nicht leicht flüchtigen Chlorverbindungen der leichter reducirbaren Metalle, wie Chlorsilber, Chlorblei, Nickelchlorür, Kaliumplatinchlorid und viele andere sehr gut auf diesem Wege untersucht werden. Man bringt das Chlorid in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, bestimmt die Gewichtszunahme der Röhre und verbindet den einen Schenkel derselben mit einem Apparate, der reines

Digitized by Google

trocknes Wasserstoffgas liefert (S. 77) und den andern rechtwinkelig nach abwärts gebogenen mit zwei Vorlagen (S. 479). In die erste bringt man reines Wasser, in die zweite ebenfalls Wasser mit einigen Tropfen Ammoniak. Wenn die Luft aus der Kugelröhre durch das mäfsig strömende Wasserstoffgas verdrängt ist, fängt man an, die Kugel zu erhitzen. Die Temperatur, welche zur Zersetzung nöthig ist, ist nach den Chloriden verschieden, man darf jedoch nicht so stark erhitzen, dafs die Flamme des Brenners durch das Glas gefärbt wird. Je weniger leicht die Zersetzung stattfindet, um so länger mufs man erhitzen, und schmelzende Verbindungen werden im Allgemeinen langsamer vollständig zersetzt, als nicht schmelzende. Ein Grm. Chlorsilber läfst sich bei sehr dunkler Rothgluth in etwa 1 Stunde zersetzen. Wenn man die Zersetzung für beendet hält, läfst man die Kugel etwas erkalten, nimmt die Röhre aus der Vorlage, hält an die Mündung der Röhre einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab und erhitzt die Kugel wieder stärker. Es dürfen sich keine Nebel mehr bilden. Nach dem Erkalten verdrängt man das Wasserstoffgas durch Luft und wägt die Kugelröhre. Ist in dem Chlorid Chlorblei enthalten, so mufs man wegen der Flüchtigkeit desselben mit dem Erhitzen sehr vorsichtig sein.

Die Flüssigkeiten in den Vorlagen vereinigt man, und fällt, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber. Statt der Kugelröhre kann man auch eine böhmische Glasröhre anwenden und das Chlorid in einem Porcellanschiffchen in die Röhre bringen.

Soll bei diesem Verfahren nur die Menge des Metalls bestimmt werden, so kann man in einigen Fällen die Reduction in einem Porcellantiegel vornehmen (S. 77).

Zersetzung der Chlormetalle durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. — Obschon die meisten Chloride auf diese Weise zersetzt werden, so wendet man dieses Verfahren zweckmäfsig fast nur beim Chlorsilber an. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewicht von kohlensaurem Kali-Natron über einer Lampe erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entweichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Alkali nicht ganz in Flufs kommt. Wenn kein Brausen mehr bemerkt wird, läfst man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Diese Methode wird besonders dann angewandt, wenn man eine gewogene Quantität geschmolzenen Chlorsilbers, z. B. die bei einer Analyse erhaltene, untersuchen will, weil das geschmolzene Chlorsilber nicht gut ohne Verlust aus dem Tiegel zu bringen ist.

Digitized by Google

Man kann dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen, ob das zur Untersuchung angewandte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht. In der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor zu bestimmen, ist nicht zu empfehlen, weil sich leicht etwas Chlorkalium oder Chlornatrium verflüchtigt hat.

Bei dieser Methode kann durch das Erhitzen des kohlensauren Alkali's im Porcellantiegel die Glasur des letzteren angegriffen und das reducirte Silber mit Porcellanmasse verunreinigt werden. Da man das Ganze jedoch nicht bis zum Schmelzen des Alkali's zu erhitzen braucht, so ist dies nur wenig der Fall. Wenn indessen die Glasur des Tiegels angegriffen worden ist, so verfährt man, wie dies bei ähnlichen Gelegenheiten angeführt worden ist, namentlich bei der Reduction des Bleis durch Schmelzen mit Cyankalium (S. 157).

Zersetzung der Chlormetalle durch Auflösungen von Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali. — Diese Methode der Zerlegung ist schon S. 600 und S. 599 angegeben worden. — Quecksilberchlorür wird sowohl durch eine Lösung von Kalihydrat als auch beim Erwärmen durch eine Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Zur Bestimmung des Quecksilbers kann man den ausgewaschenen Rückstand durch Erwärmen mit Salpetersäure auflösen und aus der Lösung durch Chlorwasserstoffsäure und phosphorichte Säure Quecksilberchlorür abscheiden, oder auch denselben durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Chlorkalium und etwas chlorsaurem Kali auflösen und nach dem Verjagen des freien Chlors durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber fällen. — Chlorblei kann ebenfalls durch längeres Behandeln mit kohlensaurem Natron zersetzt werden. Vor dem Filtriren mufs man aber durch Einleiten von Kohlensäure eine geringe Menge aufgelöstes Bleioxyd fällen.

Zersetzung der Chlorverbindungen durch metallisches Zink oder Eisen. — Auch diese Methode wendet man besonders nur zur Zerlegung des Chlorsilbers an, obgleich sich auch andere Chloride, z. B. die des Platins auf diese Weise leicht zersetzen lassen. Man legt auf das in einem Porcellantiegel geschmolzene Chlorsilber ein Stückchen reines Zink oder besser durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen, bedeckt den Tiegel in einem Becherglase mit Wasser, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und läfst längere Zeit stehen. Wenn die Reduction beendet ist, was übrigens gewöhnlich länger dauert, nimmt man das nicht aufgelöste Zink weg und spült es ab, oder löst angewendetes Eisen durch Zusatz von mehr Schwefelsäure auf, filtrirt das Silber, wäscht es anfangs mit verdünnter heifser Schwefelsäure, dann mit Wasser aus, und wägt es nach dem Glühen.

Wenn man nicht die Absicht hat, das an Zink oder Eisen gebundene Chlor von Neuem zu fällen, was gewifs auch nur in wenigen

Fällen nöthig sein dürfte, so kann man nach der Reduction die Flüssigkeit abgiefsen, das reducirte Silber, nachdem man es mit einem Glasstabe etwas zerrieben hat, im Porcellantiegel selbst erst mit verdünnter Säure kochen und dann mit Wasser auswaschen, in demselben trocknen und seinem Gewichte nach bestimmen.

Ein ganz genaues Resultat giebt die Reduction des Chlorsilbers vermittelst des metallischen Zinks nicht. Selbst wenn man dasselbe fünf Tage mit dem Chlorsilber in Berührung gelassen hat, enthält das reducirte metallische Silber noch etwas Zink und etwas Chlorsilber, die oft zusammen mehr als ein Procent vom angewandten Chlorsilber ausmachen können.

Bei Anwendung von reinem Eisen kann man das metallische Silber rein von Chlor und von Eisen erhalten, wenn man das Eisen mit dem Chlorsilber lange genug, etwa 1 Tag, in Berührung läfst, und das metallische Silber vor dem letzten Auswaschen einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt.

Die Reduction von Chlorsilber durch ein Stückchen Zink ist das einfachste Mittel, um geschmolzenes Chlorsilber aus einem Porcellantiegel zu entfernen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Art untersucht werden, dafs man sie fein gepulvert in einer Flasche, die verschlossen werden kann, längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser digerirt. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Die vollständige Zersetzung geht häufig etwas langsam vor sich, und es ist zu empfehlen, nach einiger Zeit die Flüssigkeit in der Flasche wieder mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen. Wenn das entstehende Schwefelmetall in Schwefelammonium nicht auflöslich ist, so kann man statt des Schwefelwasserstoffwassers auch Schwefelammonium oder Schwefelkalium anwenden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Lösung kann das Chlor auf die S. 600 angegebene Weise bestimmt werden.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustand untersucht, kann man auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen (S. 563), durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalls berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich

Digitized by Google

dann aus dem Verlust. — Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich dagegen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, daſs die quantitative Bestimmung des mit Chlor verbundenen Metalles dadurch nicht bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid, Chromchlorid (die sublimirte Modification desselben) werden duech Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläſst bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickeln; auch Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden aber durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber und bei den Chlorverbindungen der anderen edlen Metalle, welche sich auch nach wiederholter Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme nur unvollständig in schwefelsaure Oxyde verwandeln.

In den Chloriden, welche durch Schwefelsäure leicht zersetzt werden unter Entwickelung von Chlorwasserstoff läſst sich die Menge des Chlors sehr genau bestimmen, wenn man die entweichende Chlorwasserstoffsäure auffängt. Man bringt die Chlorverbindung in eine kleine tubulirte Retorte, deren abwärts gebogener und etwas ausgezogener Hals durch einen durchbohrten Kautschukpropfen mit einer Vorlage (s. S. 479) in Verbindung steht, die selbst noch mit einer zweiten gleichen Vorlage verbunden ist. In die erste Vorlage füllt man die richtige Menge reines Wasser, in die zweite Wasser und einige Tropfen Ammoniak. Der Tubus der Retorte ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, durch den ein ausgezogener Trichter hindurch geht; in diesen ist durch ein kurzes übergeschobenes Stück Schlauch eine Glasröhre mit enger Oeffnung luftdicht eingepaſst, welche mit einem Gasometer in Verbindung steht, so daſs man während der Dauer des Versuchs einen langsamen Strom trockener Luft durch den Apparat leiten kann. Die zur Zersetzung bestimmte Schwefelsäure, deren Menge und Concentration sich nach der zu untersuchenden Chlorverbindung richtet, gieſst man in den Trichter und läſst sie dann durch Lüften des Glasrohrs allmälig einflieſsen. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung mehr stattfindet, fängt man an zu erhitzen, bis zuletzt dicke Dämpfe von Schwefelsäure überdestilliren, es ist dann alle Chlorwasserstoffsäure übergetrieben und bis auf eine sehr geringe Menge in der ersten Vorlage enthalten. Entweichende Dämpfe von Schwefelsäure werden dagegen nicht vollständig in den

Digitized by Google

Vorlagen zurückgehalten. Auf diese Weise gelingt es leicht, z. B. in einer Chlorbaryum enthaltenden schwefelsauren Baryterde, die Menge des Chlors zu bestimmen.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. Bonsdorff bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er benutzte dazu einen sehr einfachen Apparat, der aus einer $1\frac{1}{2}$ Centimeter weiten und 18 Centimeter langen Glasröhre bestand. An dem einen zugeschmolzenen Ende war dieselbe zu einer kleinen Kugel ausgeblasen, und unten an der etwa bis zu $\frac{3}{4}$ Centimeter verengten und ausgezogenen Mündung mit einer zweiten Kugel versehen.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nicht vollständig sicher erscheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem nämlich die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gebracht und das Ganze gewogen worden war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schliefsender Korkstöpsel eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel vermittelst einer Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theil der Röhre sammele, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfliefsen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fliefspapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts, oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der unteren Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile vollständig verjagt. Durch Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verlust. Unter stetem Verschlufs der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so dafs sich der gröfste Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theile der Röhre, wo das Sublimat safs, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen und jeden Theil einzeln wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligramme Wasser anhängen konnten, so befreite man dasselbe davon auf die

Digitized by Google

Weise, dafs man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so wurde die abgeschnittene Kugel geglüht. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Trennung des Chlors in vanadinsauren Verbindungen. — Kleine Mengen von Chlor sind namentlich in dem in der Natur vorkommenden vanadinsauren Bleioxyd enthalten. Wie das Chlor in demselben seiner Menge nach bestimmt und das Bleioxyd von der Vanadinsäure getrennt werden kann, ist schon oben S. 368 gezeigt worden.

Trennung des Chlors in arseniksauren und phosphorsauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden arseniksauren und phosphorsauren Verbindungen findet sich häufig Chlor, gewöhnlich aber nur in sehr kleinen Mengen. Sie werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und aus der Auflösung das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Wenn man nach Wegschaffung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, die Basen von der Phosphorsäure durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure trennen will (S. 524), so darf man nicht einen unnöthigen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure angewandt haben, weil dadurch die Menge der unlöslichen Quecksilbersalze bedeutend vermehrt wird.

Ist unter den Basen Bleioxyd, so wird die Bestimmung des Chlors etwas erschwert. Man mufs dann die salpetersaure Auflösung mit nicht zu wenig Wasser verdünnen. Denn hat man vermittelst Silberoxydauflösung den Chlorgehalt gefällt, und darauf durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silberoxyd entfernt, so kann leicht mit dem Chlorsilber auch schwerlösliches Chlorblei gefällt werden, besonders wenn man einen unnöthigen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Durch vieles Wasser, besonders durch heifses, kann aber das etwa mitgefällte Chlorblei vollständig vom Chlorsilber getrennt werden.

Trennung des Chlors in Fluorverbindungen. — In auflöslichen neutralen Verbindungen trennt man das Chlor vom Fluor, indem man ersteres durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber abscheidet. Man entfernt darauf das überschüssige Silberoxyd durch Chlornatrium und fällt durch Chlorcalcium das Fluor als Fluorcalcium (S. 566).

Man darf nicht zuerst das Fluor durch salpetersaure Kalkerde als Fluorcalcium abscheiden, und darauf das Chlor als Chlorsilber durch salpetersaures Silberoxyd fällen, weil dann das Fluorcalcium etwas Silber enthalten würde.

Digitized by Google

Wenn die Verbindung in Wasser nicht löslich, aber in verdünnter Salpetersäure auflöslich ist, so fällt man aus der Lösung in einem Platingefäfs durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber. Die Bestimmung des Fluors in der filtrirten Lösung richtet sich nach der Natur der vorhandenen Basen. — Ist die Verbindung auch in verdünnter Salpetersäure nicht löslich, so zersetzt man sie entweder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron bei möglichst niedriger Temperatur oder durch Destilliren mit Schwefelsäure (siehe später beim Kiesel).

Kleine Mengen von Fluor- und Chlorverbindungen kommen in der Natur mit grofsen Mengen von phosphorsauren und auch von arseniksauren Salzen vor, namentlich mit phosphorsaurer Kalkerde und mit phosphorsaurem und arseniksaurem Bleioxyd. Nach Auflösung dieser Verbindungen in Salpetersäure fällt man das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber, und nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure die Kalkerde und das Bleioxyd durch Zusetzen von Schwefelsäure und Alkohol als schwefelsaure Salze. Bei der Ausscheidung des Silberoxyds als Chlorsilber mufs man bei Gegenwart von Bleioxyd verhüten, dafs mit demselben zugleich auch Chlorblei fällt, so wie man auch bei der Bestimmung des Chlors die Auflösung sehr verdünnen mufs, um eine Fällung von Chlorblei zu verhindern. — Will man die Phosphorsäure bestimmen, so ist es am besten, aus einer neuen Menge der Verbindung vorher das Fluor durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu verjagen (S. 575).

Trennung des Chlors in Schwefelverbindungen. — Um in Lösungen von Schwefelverbindungen und Chlorverbindungen die Menge des Chlors, des Schwefels und der mit beiden verbundenen Metalle zu bestimmen, kann man zwischen mehreren Methoden wählen, von denen die beste vielleicht folgende ist: Man fügt zu der Lösung Ammoniak und darauf salpetersaures Silberoxyd; es wird dadurch nur Schwefelsilber gefällt; das Chlorsilber bleibt gelöst, wenn Ammoniak in hinreichender Menge hinzugesetzt ist. Das auf einem gewogenen Filtrum gesammelte Schwefelsilber wird nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und seinem Gewichte nach bestimmt. Enthielt die Auflösung alkalische Erden, z. B. Kalkerde, so kann in dem Schwefelsilber etwas kohlensaure Kalkerde enthalten sein, welche man aber nach dem Auswaschen des Niederschlags leicht durch etwas stark verdünnte Salpetersäure ausziehen kann. Da das Schwefelsilber in den meisten Fällen wohl mehr Schwefel enthält als das einfache Schwefelsilber, so mufs der Schwefelgehalt in demselben bestimmt werden, Dies geschieht sehr leicht auf die Weise, dafs man das getrocknete Schwefelsilber durch Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas in metallisches Silber verwandelt (S. 196). Man findet dann

Digitized by Google

die Menge des Schwefels durch den Verlust. — In der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit fällt man nach Uebersättigung mit Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber. Nach Abscheidung desselben entfernt man das noch aufgelöste Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure und bestimmt dann die Menge des Metalls, welches mit dem Schwefel und dem Chlor verbunden war.

Man kann auch die Untersuchung auf die Weise ausführen, dafs man in einem gemessenen Theile der Lösung den Schwefel des Schwefelmetalls durch Chlorwasser (S. 511) zu Schwefelsäure oxydirt, und diese als schwefelsaure Baryterde fällt. Einen anderen Theil der Lösung übersättigt man nach hinreichender Verdünnung mit Wasser durch verdünnte Salpetersäure (oder auch durch Schwefelsäure, wenn das Metall nicht das einer alkalischen Erde ist), und entfernt ohne vorher zu filtriren den in der Flüssigkeit aufgelösten Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, worauf man das Chlor als Chlorsilber bestimmen kann.

Bestimmung der unterchlorichten Säure in unterchlorichtsauren Verbindungen. — Die reinen unterchlorichtsauren Verbindungen kommen, da sie schwer darzustellen sind, gewifs selten bei analytischen Untersuchungen vor. Die maafsanalytische Untersuchung derselben kann man auf die Weise bewerkstelligen, dafs man die stark verdünnte Lösung nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht und das frei gewordene Jod durch unterschweflichtsaures Natron bestimmt. Aus einem Atom der unterchlorichten Säure, oder des unterchlorichtsauren Salzes werden zwei Aequivalente Jod aus der Jodkalium-Lösung frei.

Wichtiger, besonders in technischer Hinsicht, ist die Untersuchung der Mengungen von unterchlorichtsauren Salzen mit den ihnen entsprechenden Chlormetallen. Ganz vorzüglich wichtig ist besonders die Untersuchung der unterchlorichtsauren Kalkerde, gemengt mit Chlorcalcium und mit Kalkerdehydrat, welche Mengung gewöhnlich Chlorkalk genannt wird. Aufser dieser sind auch die Verbindungen des unterchlorichtsauren Kalis und Natrons mit den entsprechenden Chlormetallen, welche Verbindungen man fast nur in Lösungen kennt zu berücksichtigen.

Bei der Untersuchung des Chlorkalks ist zu berücksichtigen, dafs man bei der quantitativen Bestimmung nur die Menge des sogenannten wirksamen oder bleichenden Chlors zu wissen wünscht, welches durch verdünnte Säuren bei gewöhnlicher Temperatur daraus entwickelt wird. Häufig enthält der Chlorkalk auch chlorsaure Kalkerde, welche selbst durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht Chlor entwickelt. Das durch deren Zersetzung ent-

Digitized by Google

stehende freie Chlor darf aus diesem Grunde nicht zu dem sogenannten bleichenden Chlor gerechnet werden. Wenn man daher auf die S. 582 angegebene Weise durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorkalk das Chlor durch Erhitzen austreibt, und durch eine Jodkaliumlösung bestimmt, so erhält man eine zu grofse Menge von Chlor, wenn etwas chlorsaure Kalkerde vorhanden ist.

Zu den Untersuchungen reibt man den zu prüfenden Chlorkalk, ungefähr 10 Grm., mit etwas Wasser in einem Mörser zu einem gleichförmigen Brei an, setzt nach und nach mehr Wasser hinzu, bringt die milchichte Flüssigkeit in eine Literflasche, spült den Mörser mit Wasser aus, und verdünnt die Flüssigkeit bis zu einem Liter. Man mifst von derselben Quantitäten ab, nachdem man sie jedes Mal vorher umgeschüttelt hat.

Von dieser Flüssigkeit bringt man eine bestimmte Menge in ein Glas, fügt Jodkaliumlösung hinzu, verdünnt mit Wasser, und übersättigt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Es wird dadurch nur durch die unterchlorichte Säure Chlor frei, welches eine aequivalente Menge von Jod frei macht. Wird nämlich eine stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium versetzt, so tritt erst nach längerer Zeit eine Färbung ein.

Diese maafsanalytische Methode zur Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk ist eine der einfachsten, und ist schnell auszuführen.

Nach dem Verfahren von Gay-Lussac löst man eine bestimmte Menge reiner arsenichter Säure in Kalihydratlösung auf, verdünnt die Lösung, übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, färbt sie durch einen Tropfen von schwefelsaurer Indigolösung, und tröpfelt aus einer Bürette von der Lösung des Chlorkalks (S. 611) hinzu, bis die blaue Flüssigkeit sich entfärbt. Die verbrauchte Chlorkalklösung enthielt zwei Aequivalente von Chlor gegen ein Atom der arsenichten Säure, die in Arseniksäure übergeführt ist.

Diese Methode ist von Penot modificirt worden. Man wendet eine Lösung von arsenichter Säure in kohlensaurem Natron an, deren Gehalt an arsenichter Säure bekannt ist. Von derselben läfst man in eine bestimmte Menge der Chlorkalklösung unter fortwährendem Umrühren fliefsen, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut.

Die von Otto angegebene Methode der Prüfung gründet sich darauf, dafs ein Aequivalent von bleichendem Chlor im Chlorkalk 2 Atome schwefelsaures Eisenoxydul in ein Atom schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt. Man wendet zu diesen Versuchen das durch Alkohol aus einer Lösung von oxydfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul gefällte,

Digitized by Google

mit absolutem Alkohol ausgewaschene und auf Fliefspapier an der Luft getrocknete Salz an, welches sich länger aufbewahren läfst, ohne sich durch den Zutritt den Luft zu oxydiren. Man thut nicht gut, statt desselben das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak anzuwenden.

Zu dem Versuche wird eine gewogene Menge, etwa 1 Grm., des Salzes in ungefähr 25 Theilen Wasser gelöst, und die Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man tröpfelt zu der Lösung die milchichte Lösung des Chlorkalks aus einer Bürette unter beständigem Umrühren so lange, bis das Oxydul der Lösung sich vollständig in Eisenoxyd verwandelt hat. Die gänzliche Umwandlung des Eisenoxyduls wird sehr leicht mit Hülfe von Kaliumeisencyanid ermittelt. Man betupft mit einem Glasstabe, den man in eine stark verdünnte Lösung von Kaliumeisencyanid taucht, eine Porcellanplatte. Nach jedem Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenoxydullösung und gutem Umrühren mit einem Glasstabe bringt man einen Tropfen mit einem auf der Platte befindlichen Tropfen der Kaliumeisencyanidlösung in Berührung. So lange in demselben noch eine blaue Färbung entsteht, mufs Chlorkalkflüssigkeit zugegossen werden. So bald aber im Tropfen dadurch statt der blauen eine braune Färbung erzeugt wird, ist das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden. Nach jedesmaligem Hinzufügen der Chlorkalklösung zu der angesäuerten Eisenoxydullösung zeigt sich ein sehr schwacher Geruch nach Chlor. Wenn dieser Geruch beim Umrühren schnell verschwindet, braucht man mit dem ferneren Zugiefsen nicht sehr ängstlich zu sein: man hat dann selbst nicht einmal nöthig, die Prüfung vermittelst Kaliumeisencyanid vorzunehmen; sobald aber dieser Chlorgeruch langsam verschwindet, mufs man mit dem ferneren Zugiefsen vorsichtig sein.

Bestimmung der Chlorsäure in ihren Verbindungen. — Werden feste chlorsaure Salze auf die S. 582 angegebene Weise mit Chlorwasserstoffsäure destillirt, so findet sich in der Vorlage stets weniger, als die der vorhandenen Chlorsäure entsprechende Menge (auf $\text{Cl}\,\text{O}^5$ 6 J) Jod, man mag verdünnte oder rauchende Chlorwasserstoffsäure anwenden. — Die richtige Menge freies Jod läfst sich aus der Chlorsäure auf folgende Weise erhalten. Man erhitzt verdünnte (mit etwa dem doppelten Volum Wasser) Chlorwasserstoffsäure nach Zusatz von ungefähr 10 Procent Jodkalium und etwa 1 CC. schweflichter Säure in einem Kolben in einer Atmosphäre von Kohlensäure etwa 5 Minuten lang zum lebhaften Sieden und läfst dann unter Kohlensäure erkalten, ohne zu schütteln. Das chlorsaure Salz bringt man in eine Flasche mit luftdicht eingeschliffenem Stöpsel von etwa 25 CC. Inhalt, füllt sie mit Kohlensäure und dann mit der vollständig erkalteten Chlorwasserstoffsäure bis auf einige CC., worauf man schnell

Digitized by Google

den Stöpsel fest eindrückt. Wenn man dann die kleine Flasche in kaltes Wasser bringt, dasselbe erhitzt und 15 Minuten lang kochen läfst, so ist die Chlorsäure ganz zersetzt. Nach dem vollständigen Erkalten und heftigem Schütteln öffnet man die Flasche, giefst die Lösung in Wasser und bestimmt das freie Jod. Sollte sich etwas festes Jod ausgeschieden haben, so kann man dieses durch Jodkalium auflösen. Vermeidet man nicht die Gegenwart des Sauerstoffs, so lange die Lösung heifs ist, so erhält man zu viel Jod.

Wenn man, um den Einflufs der Wägungsfehler zu verringern, mehrere Decigramme des chlorsauren Salzes anwendet (und dann auch eine gröfsere Flasche), so ist die Menge des freien Jods so grofs, dafs man gut thut, entweder die Lösung zu theilen, oder zuerst einige Vollpipetten unterschweflichtsaures Natron zufliefsen zu lassen.

Bei dieser Bestimmung der Chlorsäure ist es nothwendig, dafs keine andere Substanzen vorhanden sind, die beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium freies Jod liefern, wie z. B. Salpetersäure und vor allem andern Sauerstoffverbindungen des Chlors mit Ausnahme der Ueberchlorsäure.

Die Menge des Chlors in der Chlorsäure läfst sich dadurch bestimmen, dafs man sie in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, und diese als Chlorsilber bestimmt. Die Umwandlung geschieht nach dem Auflösen in Wasser und Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure entweder durch eine Lösung von schweflichter Säure oder von Schwefelwasserstoff, welche man im Ueberschufs hinzusetzen mufs. Nach längerer Zeit entfernt man den Ueberschufs der schweflichten Säure durch etwas saures chromsaures Kali, den des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, und fällt dann durch salpetersaures Silberoxyd. Schneller gelingt die Zersetzung, wenn man in die erhitzte, mit etwas verdünnter Schwefelsäure und mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs versetzte Lösung schweflichte Säure einleitet. Das ausgeschiedene Chlorsilber mufs man dann, nach dem Filtriren der Lösung, mit etwas verdünnter Salpetersäure erwärmen, um es rein zu erhalten, ehe man es auf das Filter bringt.

Die Verbindungen der Chlorsäure mit starken Basen können unter Entbindung von Sauerstoffgas in Chlormetall durch Glühen verwandelt werden, ohne dafs dabei Chlor entweicht. Dies ist jedoch nur der Fall bei den Verbindungen der Chlorsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden und dem Silberoxyd. Enthält das chlorsaure Salz kein Krystallwasser, so kann die Zusammensetzung desselben leicht aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls berechnet werden.

Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs beim Glühen solcher Verbindungen das sich entbindende Sauerstoffgas trübe durch einen feinen Staub ist, welcher mit dem Gase fortgeführt wird. Es rührt

Digitized by Google

derselbe von Salztheilchen her, welche von den Blasen des weggehenden Gases in die Höhe getrieben werden, und welche, wegen ihrer Feinheit, nicht mehr zurückfallen. Sie bestehen aber nicht blofs aus Chlormetall, sondern auch aus dem noch nicht zersetzten chlorsaurem Salze. Es findet dies besonders beim Schmelzen des chlorsauren Kalis statt. Man erleidet hierdurch einen Verlust an Chlormetall, den man nach Marignac nur dadurch verhindern kann, dafs man das entweichende Sauerstoffgas durch ein Rohr leitet, welches an einer Stelle verengt ist, vor welcher geglühter reiner Asbest vorgeschoben wird, durch welchen das Gas gleichsam filtrirt wird.

Trennung der chlorsauren Verbindungen von Chlorverbindungen. — Da beide Verbindungen gemeinschaftlich bei der Darstellung der chlorsauren Salze (durch Einwirkung von Chlor auf starke Oxyde) entstehen, so ist diese Trennung von einer gewissen Wichtigkeit.

Sind beide Verbindungen in Wasser löslich, so kann die Menge der Chlorverbindung leicht dadurch bestimmt werden, dafs man zu einem Theil der Lösung salpetersaures Silberoxyd hinzufügt, wodurch nur das Chlor der Chlorverbindung als Chlorsilber gefällt wird. Bestimmt man in einem andern Theil der Lösung nach Behandeln mit schweflichter Säure oder Schwefelwasserstoff sämmtliches Chlor, so ergiebt die Differenz den Chlorgehalt der Chlorsäure. Wenn die chlorsaure Verbindung sehr starke Basen enthält, so kann auch durch Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen des Rückstandes die Ueberführung in Chlormetall bewirkt werden.

Wenn die Lösung noch freies Chlor, oder eine unterchlorichtsaure Verbindung enthält, wie dies oft der Fall ist, wenn eine starke Base mit Chlorgas behandelt worden ist, so wird beim Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd auch ein Theil dieses Chlors als Chlorsilber gefällt, während der Rest in Chlorsäure übergeführt wird. — Es ist dann nothwendig, das durch verdünnte Säuren frei werdende Chlor maafsanalytisch zu bestimmen (S. 610).

Um mehrere Chlormetalle von chlorsauren Salzen zu trennen, hat schon vor sehr langer Zeit Chenevix eine zweckmäfsige Methode angegeben. Diejenigen Chlormetalle, deren Oxyde mit der c Phosphorsäure unlösliche Verbindungen geben, also die alkalischen Erden und die meisten der eigentlichen Metalloxyde können durch Behandlung mit frisch gefälltem und ausgewaschenem c phosphorsaurem Silberoxyd vollständig gefällt werden, indem Chlorsilber und phosphorsaures Oxyd sich ausscheiden, und nebst dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd durch Filtration abgeschieden werden können, während die chlorsauren Salze aufgelöst bleiben. Man befördert die Abscheidung des Chlormetalls, indem man die Auflösung mit dem phosphorsauren Silber-

Digitized by Google

oxyd erhitzt und etwas kocht. Auf diese Weise hat Chenevix namentlich Chlorbaryum von chlorsaurer Baryterde getrennt. Wenn man zu dem Ganzen etwas Essigsäure setzt, so wird zwar die Zersetzung des phosphorsauren Silberoxyds beschleunigt, aber dann explodirt beim Abdampfen das chlorsaure Salz mit sehr grofser Gewalt, wie dies Vauquelin erfahren hat, weshalb der Zusatz von Essigsäure, so wie von jeder anderen organischen Substanz vermieden werden mufs.

Man kann indessen statt des phosphorsauren Silberoxyds mit gröfserem Vortheil das kohlensaure Silberoxyd auf die Weise anwenden, wie dies oben S. 587 gezeigt worden ist, und zwar schon deshalb, weil die Oxyde leichter in ihren Verbindungen mit Kohlensäure als mit Phosphorsäure quantitativ bestimmt werden. Man würde durch dasselbe die chlorsauren Verbindungen der alkalischen Erden und der Magnesia von Chlormetallen scheiden können, andere chlorsanre Salze indessen nicht, weil deren Oxyde durch Silberoxyd theilweise oder gänzlich gefällt werden.

Bestimmung der Ueberchlorsäure in ihren Verbindungen. — Die Ueberchlorsäure läfst sich nicht auf gleiche Weise, wie die Chlorsäure, auf maafsanalytischem Wege bestimmen, da sie nicht wie diese durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Am zweckmäfsigsten bestimmt man dieselbe dadurch, dafs man das überchlorsaure Salz in ein Chlormetall verwandelt. Die überchlorsauren Salze mit sehr starken Basen werden, wie die chlorsauren, durch blofses Schmelzen bei erhöhter Temperatur in Chloride übergeführt (S. 613). Bei Gegenwart schwächerer Basen kann man die Auflösung mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali vermischen, eindampfen und dann auf gleiche Weise verfahren. — Soll der Sauerstoffgehalt direct bestimmt werden, so mufs man den beim Glühen entweichenden Sauerstoff auffangen und messen. Durch concentrirte Salpetersäure oder besser durch concentrirte Schwefelsäure werden die überchlorsauren Salze zersetzt. Es wird dann durch Erhitzen die Ueberchlorsäure, zum Theil zersetzt, ausgetrieben, und man kann die Base mit Schwefelsäure verbunden erhalten.

Die Menge der Ueberchlorsäure in sehr vielen überchlorsauren Salzen würde man auch auf die Weise finden, dafs man die concentrirte Lösung derselben mit einem Ueberschufs von essigsaurem Kali versetzte, und darauf Alkohol hinzufügte. Es scheidet sich überchlorsaures Kali aus, das in starkem Alkohol unauflöslich ist, während die meisten essigsauren Salze sich in demselben lösen. Aus dem mit Alkohol ausgewaschenen, bei 100° getrockneten überchlorsauren Kali berechnet man die Menge der Ueberchlorsäure. Diese Methode ist indessen noch nicht durch Versuche bewährt worden.

Digitized by Google

LVI. Brom.

Bestimmung des freien Broms. — Diese Bestimmung kann ganz auf dieselbe Weise, wie die des freien Chlors, nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium durch eine titrirte Lösung von unterschweflichtsaurem Natron ausgeführt werden. Reines Brom kann in einem Glaskügelchen, wie flüchtige Chlorverbindungen, abgewogen werden; man zerdrückt später die Kugel in der Lösung des Jodkaliums. — Ferner kann freies Brom wie das Chlor durch schweflichte Säure in Bromwasserstoffsäure übergeführt werden, welche durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt wird. Den Ueberschufs der schweflichten Säure entfernt man bei gewöhnlicher Temperatur durch etwas saures chromsaures Kali und fällt dann sofort durch salpetersaures Silberoxyd. — Enthält das Brom freies Chlor oder Jod, so wirken diese beim Zusammenbringen mit Jodkalium wie aequivalente Mengen Brom; beim Reduciren und nachherigem Fällen durch salpetersaures Silberoxyd enthält dann das Bromsilber Chlorsilber oder Jodsilber.

Bestimmung des Broms in der Bromwasserstoffsäure und den Brommetallen. — In diesen Verbindungen kann das Brom ganz auf dieselbe Weise vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmt werden, wie das Chlor in seinen Verbindungen (S. 585). Löst sich die Bromverbindung in Wasser auf, so behandelt man die Auflösung wie die der entsprechenden Chlorverbindung, das erhaltene Bromsilber scheidet sich auf dieselbe Weise wie das Chlorsilber aus, und wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise wie dieses bestimmt. Wenn man ein Filter mit anhaftendem Bromsilber verbrennt, so bildet sich metallisches Silber, man führt dieses wieder in Bromsilber über, indem man die Filterasche im Porcellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure gelinde erwärmt und dann nach Zusatz von etwas starkem Bromwasser eindampft. Hatte sich das Bromsilber durch Einflufs des Lichtes verändert, so erwärmt man es ebenfalls vor dem Schmelzen mit etwas Salpetersäure und Bromwasser.

Bei der Fällung des Bromsilbers ist zu bemerken, dafs auflösliche Brommetalle beim Erwärmen auch mit verdünnter Salpetersäure freies Brom bilden. Man darf also eine salpetersaure Lösung nicht vor dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erhitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Bildung von freiem Brom in verdünnter salpetersaurer Lösung nicht statt. Nimmt man statt verdünnter Salpetersäure verdünnte Schwefelsäure, so kann man vor dem Fällen erhitzen. Sollte sich in einer Lösung freies Brom gebildet haben, so mufs man dasselbe vor dem Zusetzen des salpetersauren Silberoxyds durch Zutröpfeln von schweflichter Säure reduciren.

Digitized by Google

Das Bromsilber kann auf gleiche Weise, wie das Chlorsilber, reducirt werden, jedoch ist zu bemerken, dafs die Reduction durch Erhitzen in Wasserstoffgas noch weit langsamer und erst bei höherer Temperatur vor sich geht, als beim Chlorsilber, so dafs Glas, auch wenn es schwer schmelzbar ist, nicht leicht die nöthige Widerstandsfähigkeit besitzt.

In flüchtigen Bromverbindungen wird das Brom auch auf dieselbe Weise bestimmt, wie in den entsprechenden flüchtigen Chlorverbindungen das Chlor (S. 589). Die flüchtigen Bromverbindungen sind minder flüchtig, als die entsprechenden des Chlors. — Auch in unlöslichen Bromverbindungen wird das Brom, wie das Chlor in unlöslichen Chlorverbindungen, abgeschieden (S. 602). — Die Trennung der flüchtigen Brommetalle von nicht flüchtigen geschieht ebenfalls wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 607).

Durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasser können die löslichen Brommetalle in Chlormetalle übergeführt werden.

Durch Schwefelsäure können die Bromverbindungen wie die Chlorverbindungen zerlegt und in schwefelsaure Oxyde übergeführt werden. Da aber bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt werden, so mufs man die Zersetzung bis zur Entfernung des Broms nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale oder in einem Porcellantiegel bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Soll bei der Zersetzung der Bromverbindungen durch Schwefelsäure das Brom bestimmt werden (S. 606), so ist es nothwendig, in die erste Vorlage etwas schweflichte Säure zu füllen. Wenn man einen mäfsigen Ueberschufs von Schwefelsäurehydrat anwendet, so ist, wenn man nach der Zersetzung die Säure einige Minuten bis zum Sieden erhitzt, alles Brom ausgetrieben.

Auf dieselbe Weise, wie das Chlor von anderen Substanzen nach Methoden getrennt wird, deren im Vorhergehenden Erwähnung geschehen ist, wird auch das Brom von diesen geschieden. Auch die Verbindungen einiger Metalle mit Brom und Schwefel werden wie die analogen Verbindungen der Metalle mit Chlor nnd Schwefel analysirt. Nur ist zu bemerken, dafs wenn das Brom von löslichen Schwefelverbindungen vermittelst salpetersauren Silberoxyds und Ammoniak getrennt werden soll (S. 609), man darauf Rücksicht nehmen mufs, dafs das Bromsilber bedeutend schwerlöslicher in Ammoniak, besonders in verdünntem, ist, als das Chlorsilber.

Das Brom kann aus einer Auflösung durch salpetersaures Pal-

ladiumoxydul nicht vollständig als Brompalladium gefällt werden, und wenn gröfsere Mengen Chlorverbindungen vorhanden sind, gar nicht.

Eine maafsanalytische Bestimmung des Broms, welche Figuier angegeben hat, gründet sich darauf, dafs wenn man Chlorwasser zu der Lösung eines Brommetalls hinzufügt, aus letzterem Brom frei wird, und die Flüssigkeit gelb färbt. Wenn man dieselbe dann erhitzt, so wird das freie Brom verjagt und sie entfärbt sich vollkommen. Eine neue Menge von Chlorwasser wird dann eine neue gelbe Färbung hervorbringen und diese Erscheinung erneuert sich so oft, bis alles Brom verjagt worden ist; die erkaltete Flüssigkeit bleibt dann nach dem Zusatze von Chlorwasser ungefärbt, so dafs man dadurch die Beendigung der Operation leicht erkennen kann.

Das anzuwendende Chlorwasser wird in eine Bürette mit Glashahn gefüllt, die man durch eine Hülse von schwarzem Papier gegen das Licht schützt. Man bestimmt zuerst die Stärke desselben, indem man eine bestimmte Menge in eine verdünnte Jodkaliumlösung fliefsen läfst, und das freie Jod titrirt. Dann läfst man etwas Chlorwasser in die in einem Kolben aus weifsem Glase befindliche Lösung fliefsen, erhitzt bis zum Kochen, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat, läfst einige Minuten erkalten, läfst wieder Chlorwasser zutröpfeln, kocht farblos, und fährt damit so lange fort, bis Chlorwasser keine Färbung mehr hervorbringt.

Wenn man auf diese Weise den kleinen Bromgehalt in einem Mineralwasser bestimmen will, so mufs dasselbe zuerst durch Abdampfen concentrirt werden. Wenn die Bromverbindung zugleich mit Eisen- und Mangansalzen in der Lösung enthalten ist, so thut man wohl, dieselbe unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron bis zur Trocknifs abzudampfen, den Rückstand zu erhitzen, mit Wasser zu behandeln, und die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure eben sauer zu machen.

Trennung des Broms vom Chlor. — Es ist, wie man aus dem so eben Angeführten ersieht, sehr leicht, das Brom mit grofser Genauigkeit in seinen Verbindungen zu bestimmen, wenn dieselben rein und nicht in anderen Verbindungen enthalten sind. Sehr häufig kommen aber die Bromverbindungen mit Chlorverbindungen zusammen vor.

Da Chlor und Brom und die entsprechenden Verbindungen beider so grofse Aehnlichkeit haben, so kennt man noch keine genaue unmittelbare Abscheidung des Broms vom Chlor, und die Bestimmung des ersteren mufs in den meisten Fällen auf mittelbare Weise geschehen.

Eine gute Methode der Bestimmung des Broms, wenn die Verbindung desselben mit Chlorverbindungen gemeinschaftlich vorkommt,

ist folgende: Man fällt aus der Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd gemeinschaftlich Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber. Es ist nothwendig, den Niederschlag fortwährend gegen die Einwirkung des Tageslichts zu schützen. Den gut ausgewaschenen Niederschlag bringt man noch feucht vermittelst wenigem Wasser in ein Becherglas, spritzt das Filter vorsichtig möglichst ab, stellt den Trichter über einen gewogenen Porcellantiegel und wäscht das Filter mit heifsem starkem Ammoniak aus. Nach dem Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der geringen Menge von Brom- und Chlorsilber bringt man auch die Hauptmenge in den Tiegel, dampft ein und erhitzt gelinde bis zum Schmelzen des Rückstandes. Wenn die Menge des Broms nur äufserst gering gegen die des Chlors ist, so kann man den Niederschlag auf dem Filter trocknen, das Filter für sich verbrennen und das gebildete metallische Silber in Chlorsilber überführen. Nach dem Wägen erhitzt man die Masse in dem Tiegel bis zum dunkelsten Rothglühen in trocknem Chlorgas, welches man vermittelst einer kleinen Porcellanröhre durch einen durchbohrten Porcellan- oder Platindeckel einleitet (S. 77). Wenn die Oeffnung des Porcellanrohrs hinreichend enge ist (man kann dies durch Einschieben eines Stückchens Platindrath reguliren), und das Chlorgas nicht gar zu langsam strömt, so werden einige Grm. Bromsilber auf diese Weise im Verlauf einer Stunde ganz vollständig in Chlorsilber übergeführt. Bromsilber wird durch Chlorgas weit leichter und bei viel niedrigerer Temperatur zersetzt, als durch Wasserstoffgas. Nachdem man den Tiegel mit dem Chlorsilber gewogen, erhitzt man dasselbe nochmals etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in Chlorgas, um sich zu überzeugen, dafs keine weitere Gewichtsverminderung eintritt, und die Umwandlung also vollständig war. Bei dieser Ueberführung in Chlorsilber kann es leicht vorkommen, dafs die schmelzende Masse etwas spritzt, man thut daher gut, den Tiegel mit dem durchbohrten Deckel zusammen zu wägen. Durch die Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber wird eine Gewichtsverminderung bewirkt, einer Abnahme von (Br - Cl) Mgrm. entspricht eine vorhandene Brommenge von Br Mgrm.. Man erhält auf diese Weise genaue Resultate hinsichtlich des vorhandenen Broms, auch wenn das Gemenge nicht ganz reines Chlor- und Bromsilber ist, wenn nur durch das Erhitzen in Chlorgas keine weitere Veränderung bewirkt wird, als die Ersetzung von Brom durch Chlor.

Die Zersetzung des Bromsilbers durch Chlorgas kann auch in einer Kugelröhre bewirkt werden, nur kann man dann nicht das ganze Gemenge dieser Operation unterwerfen. Man erhitzt den Porcellantiegel mit dem geschmolzenen Kuchen gelinde, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, so dafs sich das Meiste davon durch einen Glasstab herausschieben läfst. Man zerschneidet dasselbe

Digitized by Google

mit einem scharfen Messer, bringt es in eine kleine gewogene Kugelröhre, erhitzt zum Schmelzen, wägt und verfährt dann ähnlich wie eben angegeben.

Die Menge des Broms in einem Gemenge von Chlor- und Bromsilber läfst sich auch so bestimmen, dafs man das Gewicht des Gemenges und das Gewicht des in demselben enthaltenen metallischen Silbers feststellt. Es ist dann aber nothwendig, dafs das vorhandene Chlor- und Bromsilber ganz rein ist. Die Menge des Silbers läfst sich entweder dadurch finden, dafs man zur Fällung eine Lösung anwendet, die eine genau bekannte Menge Silber enthält, und nach dem Filtriren des Chlor- und Bromsilbers das noch in der Lösung vorhandene Silber bestimmt, oder dadurch, dafs man das gewogene Chlor- und Bromsilber reducirt und das rückständige Silber wägt. — Berechnet man die dem metallischen Silber entsprechende Menge Chlorsilber, so ergiebt sich die Menge des Broms auf die eben angegebene Weise.

Die Reduction gelingt ganz vollständig durch sehr lange anhaltendes Erhitzen in Wasserstoffgas, welches man durch einen durchbohrten Deckel in den Tiegel leitet, zuletzt erhöht man die Tempeeinige Zeit bis zum Rothglühen. — Will man durch metallisches Eisen reduciren, so sammelt man zweckmäfsig den Niederschlag nicht in einem Porcellantiegel, sondern in einer kleinen Platinschale oder in einem Platintiegel, bringt ihn darin zum Schmelzen und wägt. Dann legt man auf den Kuchen etwas reinen Eisenschwamm*), füllt das Gefäfs fast ganz mit Wasser und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu. Nach etwa 24 Stunden giefst man die Lösung ab, löst das vorhandene Eisen durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt das metallische Silber wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und vorher ausgekochtem Wasser, bis sich kein Eisen mehr ausziehen läfst und wägt, nachdem man es einige Zeit bis zum ordentlichen dunklen Rothglühen unter Wasserstoffgas und dann an der Luft erhitzt hat. Die von dem Silber in ein Becherglas abgegossenen Flüssigkeiten müssen vollständig klar sein, was fast immer der Fall ist, wenn man, besonders zu Ende des Auswaschens, vor dem Abgiefsen einige Zeit wartet. — Die Reduction kann auch dadurch bewirkt werden, dafs man den Platintiegel an einem Platindrath unter verdünnter Schwefelsäure aufhängt, den Drath mit dem negativen Pol von zwei Elementen verbindet, und als positiven Pol ein vorher einige Minuten in etwas verdünntem Königswasser erhitztes

*) Das reine Eisen stellt man dar durch Glühen von reinem Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Das Eisenoxyd erhält man bequem durch schwaches Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul, bereitet durch Fällen einer etwas sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Oxalsäure.

Platinblech in die verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Nach beendeter Zersetzung, die übrigens auf diese Weise auch nicht schnell vor sich geht, zieht man den Tiegel halb aus der Flüssigkeit, giefst etwas schweflichte Säure in den Tiegel, zieht ihn dann ganz heraus und wäscht den Silberschwamm etwas aus. Ein nachheriges Erhitzen in Wasserstoffgas ist auch hierbei fast immer nothwendig.

Es gelingt nicht, frisch gefälltes Chlorsilber auch durch wiederholtes Behandeln mit erneuten Lösungen von Bromkalium oder von Jodkalium vollständig in Brom- oder Jodsilber überzuführen. Eben so wenig kann frisch gefälltes Bromsilber auf gleiche Weise durch Lösungen von Jodkalium in reines Jodsilber verwandelt werden. Die auf diese Zersetzungen basirten Methoden zur Bestimmung von Brom neben Chlor geben daher unzuverlässige Resultate.

Man hat auch eine Trennung des Chlors vom Brom darauf gegründet, dafs Chlorbaryum unauflöslich, Brombaryum hingegen auflöslich in absolutem Alkohol ist. Diese Methode giebt aber keine genauen Resultate, und die Trennung beider Salze vermittelst Alkohol ist eine kaum annähernd richtige.

Eine andere Methode, Chlor vom Brom zu trennen, und letzteres unmittelbar zu bestimmen, hat Berzelius angegeben. Es ist hierbei nothwendig, wenn Chlor und Brom mit Metallen oder mit Wasserstoff in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind, sie davon zu trennen, um sie in freien Zustand zu versetzen. Zu diesem Ende wird die Verbindung mit gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt und in eine kleine tubulirte Retorte gethan, welche man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versehen hat. In die Retorte wird Schwefelsäure im Ueberschufs gebracht, nachdem diese mit einem Fünftel Wasser vermischt worden ist. Darauf erhitzt man die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verdichtet sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendet ist. Man sättigt darauf die Auflösung des chlorhaltigen Broms vollständig mit Chlorgas und setzt so viel Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dadurch bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit überschüssigem Barytwasser geschüttelt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde bildet, ohne dafs Chlorsilber zersetzt wird. Nach Entfernung der überschüssigen Baryterde durch Kohlensäure erhält man durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit krystallisirte bromsaure Baryterde, die zur sicheren

Digitized by Google

Befreiung von jeder Spur von Chlorbaryum mit ein wenig gewöhnlichem Weingeist ausgewaschen werden kann, worauf man sie durch Glühen in Brombaryum verwandelt.

Diese Methode ist aber umständlicher als die so eben erwähnte, und giebt ein nicht genaues Resultat, besonders weil die Bromsäure nicht ganz vollständig als bromsaures Silberoxyd abgeschieden werden kann.

Durch keine von diesen Methoden, besonders aber nicht durch die erstere, lassen sich indessen sehr kleine Mengen von Bromverbindungen, die in sehr grofsen Mengen von Chlorverbindungen enthalten sind, auch nur mit einiger Sicherheit bestimmen. Dieser Fall ist indessen gerade der häufigste, da das Brom nur in Mineralwässern und in Salzsoolen gefunden worden ist, wo es meistentheils einen äufserst geringen Bestandtheil neben grofsen Mengen von Chlorverbindungen ausmacht.

Wenn man aber eine sehr grofse Menge eines solchen Mineralwassers oder einer solchen Salzsoole zur Verfügung hat, wie dies wohl meistentheils der Fall ist, so ist es möglich, den Bromgehalt so zu concentriren, dafs er auf eine sichere Weise bestimmt werden kann, wie dies Fehling gefunden hat. Man setzt zu einem bestimmten Volumen oder Gewicht des Wassers nur eine geringe Menge von salpetersaurem Silberoxyd. In dem Niederschlage ist die ganze Menge des Broms enthalten, das ganz sicher nur mit den ersten Antheilen des gefällten Chlorsilbers als Bromsilber gefällt wird. Man rührt das Ganze tüchtig um, bestimmt nach dem Filtriren das Gewicht des Niederschlags auf die S. 619 angegebene Weise, und behandelt die geschmolzene Masse nach der oben angeführten Methode mit Chlorgas, worauf man die Quantitäten des Broms und des Chlors in der ganzen Menge des Niederschlags berechnet. — Man fällt darauf aus einem gemessenen Theile der filtrirten Flüssigkeit durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber. Dieses ist ganz frei von Bromsilber, wenn die Menge des Broms überhaupt nur unbedeutend gegen die des Chlors in dem zu untersuchenden Wasser war. Man kann annehmen, dafs wenn die Mengungen von Chlor und von Brom $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$, $\frac{2}{100000}$ und $\frac{1}{1000000}$ von letzterem enthalten, man zur ersten Fällung ungefähr nur $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{60}$ von der Menge des salpetersauren Silberoxyds anzuwenden braucht, die zur gänzlichen Fällung nothwendig ist.

Dieses Fällen der ersten Menge des Chlorsilbers, welches die ganze Menge des Broms enthält, mufs bei gewöhnlicher Temperatur geschehen. Nach gutem Umrühren läfst man das Ganze längere Zeit stehen, bis der Niederschlag sich vollkommen abgeschieden hat und die überstehende Flüssigkeit nicht im Mindesten mehr opalisirend ist.

Digitized by Google

Die letzte Menge des Chlorsilbers wird indessen auf die gewöhnliche Weise behandelt und nicht eher filtrirt, als bis das Ganze vorher erwärmt worden war.

Marchand hat diese Methode in etwas verändert, indem er den Bromgehalt noch mehr dadurch concentrirt, dafs er eine bestimmte Menge des zuerst erhaltenen Chlorsilbers, welches die ganze Menge des Broms enthält, durch metallisches Zink reducirt. Die Auflösung des Chlor- und Bromzinks wird durch kohlensaures Natron gefällt, die filtrirte Auflösung zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand mit concentrirtem Alkohol behandelt, welcher alles Bromnatrium, aber nur wenig Chlornatrium auflöst. Die alkoholische Auflösung wird abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird gewogen und auf die angegebene Weise mit Chlorgas behandelt.

Eine ähnliche Methode der Concentrirung des Broms kann indessen auch unmittelbar angewandt werden. Will man nämlich in einem Salzgemenge, welches fast nur aus Chlornatrium, mit einer Spur eines Brommetalls, besteht, den Bromgehalt concentriren, so behandelt man bedeutende Quantitäten desselben unmittelbar mit wasserfreiem oder auch mit sehr starkem Alkohol, dampft von der filtrirten Auflösung den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser auf, und behandelt die Auflösung, in welcher der ganze Bromgehalt concentrirt ist, nach der erörterten Methode mit salpetersaurem Silberoxyd.

Soll in einer Soole, oder in der Mutterlauge einer Soole der Bromgehalt quantitativ bestimmt werden, so mufs man sie zur Trocknifs abdampfen. Da aber gewisse Chlor- und Brommetalle, die in einer Soole enthalten sein können, wie z. B. Chlor- und Brommagnesium, beim Abdampfen bis zur Trocknifs Chlor und Brom als Chlor- und Bromwasserstoff verlieren können, so setzt man zu der Flüssigkeit eine gewogene Menge von kohlensaurem Natron, und dampft, ohne den entstandenen Niederschlag zu filtriren, das Ganze zuletzt im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Den trockenen Rückstand behandelt man auf die angegebene Weise mit Alkohol.

Was die maafsanalytische Bestimmung eines Gemenges von Chlor- und von Bromverbindungen betrifft, so kann dieselbe auf die Weise bewirkt werden, dafs man in einem Theile die Menge des Broms maafsanalytisch durch Chlorwasser auf die oben S. 618 angegebene Weise bestimmt. Man bestimmt darauf die Menge des Silbers, welche zur Fällung des Chlors und Broms aus einem anderen Theile der Flüssigkeit nothwendig ist. Durch Abzug des vorher gefundenen Bromsilbers erhält man die Menge des Chlorsilbers.

Bestimmung der unterbromichten Säure. — Die Lösungen,

welche diese Säure enthalten, können auf gleiche Weise untersucht werden, wie die Lösungen von unterchlorichtsauren Salzen (S. 610).

Bestimmung der Bromsäure. — In vielen ihrer Verbindungen kann die Bromsäure auf eine ähnliche Weise wie die Chlorsäure bestimmt werden. Man kann die Verbindungen der Bromsäure durch Lösungen von Schwefelwasserstoff oder von schweflichter Säure in Bromverbindungen verwandeln (S. 613). Auch durch Glühen verwandeln sich viele dieser Verbindungen unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Brommetalle, in welchen das Brom auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann.

Man kann indessen auch in den meisten bromsauren Salzen die Säure durch Schwefelsäure austreiben, wodurch ein schwefelsaures Oxyd erhalten wird, aus dessen Menge man die mit der Bromsäure verbunden gewesenen Base bestimmt. Die Bromsäure wird beim Erhitzen mit der Säure zersetzt; es entweicht Brom und Sauerstoffgas.

Es geht nicht an, die Bromsäure als bromsaures Silberoxyd abzuscheiden, da dasselbe in Wasser und in verdünnter Salpetersäure nicht ganz vollkommen unlöslich ist.

Man kann die Bromsäure in ihren Verbindungen sehr gut auf die Weise maafsanalytisch bestimmen, dafs man nach Zusatz einer gröfsern Menge Jodkaliums Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs hinzufügt, einige Minuten wartet, und dann mit unterschweflichtsaurem Natron titrirt (BrO^5 giebt hierbei 6 J). Die vollständige Zersetzung der Bromsäure geht um so langsamer vor sich, je verdünnter die Lösungen sind, es kann dann die durch unterschweflichtsaures Natron entfärbte Lösung sich in einigen Minuten wieder färben. Auch durch Destillation der bromsauren Salze mit Chlorwasserstoffsäure auf die S. 582 angegebene Weise erhält man die entsprechende Menge freies Jod (bei der Chlorsäure ist dies nicht der Fall), man mufs hierbei aber vorsichtig sein, da die Bromsäure sehr schnell durch Chlorwassersäure zersetzt wird. Ein Verlust an Chlorbrom läfst sich übrigens auch dadurch vermeiden, dafs man dem bromsauren Salze vor dem Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure einen Ueberschufs von Bromkalium in etwas Wasser gelöst hinzufügt.

Trennung der bromsauren Salze von den Brommetallen. — Was diese Trennung der Salze betrifft, so könnte sie in vielen Fällen durch kohlensaures Silberoxyd auf dieselbe Weise wie die Trennung mancher Chlormetalle von chlorsauren Salzen ausgeführt werden (S. 614). Denn das Silberoxyd und das kohlensaure Silberoxyd verhalten sich gegen Bromverbindungen und gegen bromsaure Salze auf eine ähnliche Weise, wie gegen Chlorverbindungen und gegen chlorsaure Salze; nur ist hierbei zu berücksichtigen, dafs manche bromsaure Salze, wie z. B. die bromsaure Baryterde, schwerlöslicher sind,

als die analogen chlorsauren Salze, und defshalb schwerer von den Brommetallen zu trennen sind.

Bestimmung der Ueberbromsäure. — Die Ueberbromsäure kann auf ähnliche Weise wie die Ueberchlorsäure untersucht werden.

LVII. Jod.

Bestimmung des freien Jods. — Das freie Jod kann, wie S. 580 angegeben ist, sehr genau maafsanalytisch durch eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron oder von schweflichter Säure bestimmt werden. Es soll hier noch bemerkt werden, dafs man auch in einer Lösung von saurem kohlensaurem Natron freies Jod durch unterschweflichtsaures Natron bestimmen kann, wenn man die stark verdünnte Jodlösung in die verdünnte Lösung einer bestimmten Menge von unterschweflichtsaurem Natron in mäfsigem Ueberschufs unter Umrühren eingiefst, und dann das überschüssige unterschweflichtsaure Natron durch eine stark verdünnte Jodlösung bestimmt. Unter diesen Umständen ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure fast unmerklich. Eine Lösung von saurem kohlensaurem Natron, die frei ist von kohlensaurem Natron, entzieht freies Jod nur sehr langsam der Einwirkung des unterschweflichtsauren Natrons. Durch vorhandenes kohlensaures Natron, wie das in einer nicht frisch bereiteten Lösung von saurem kohlensaurem Natron enthalten ist, wird das freie Jod schneller fortgenommen, wohl in Jodsäure übergeführt.

Wenn das zu untersuchende Jod von festem Zustand ist, so löst man es in einer Lösung von reinem Jodkalium in 10 Theilen Wasser auf. Enthält das Jod Chlorjod oder Bromjod, so wirkt das Chlor oder Brom wie eine aequivalente Menge Jod. In einem solchen Falle kann man das Jod durch Uebergiefsen mit schweflichter Säure in Jodwasserstoffsäure überführen und in dieser auf eine der etwas weiter unten angegebenen Weisen das Jod maafsanalytisch bestimmen.

Das freie Jod kann auch durch schweflichte Säure in Jodwasserstoffsäure übergeführt und dann durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden.

Bestimmung des Jods in der Jodwasserstoffsäure und den Jodmetallen. — Das Jod kann in seinen auflöslichen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff auf eine ähnliche Weise wie das Chlor und Brom, vermittelst salpetersaurem Silberoxyd, als Jodsilber bestimmt werden. Das erhaltene Jodsilber wird nach dem Trocknen eben so behandelt, wie das Chlor- und Bromsilber. Man kann es vor dem Wägen entweder bei 100° trocknen, oder bei sehr gelinder Hitze im Porcellantiegel schmelzen. Beim Verbrennen des

Digitized by Google

Filtrums mufs man die Temperatur nicht unnöthiger Weise hoch steigern, weil das Jodsilber sich bei starker Hitze verflüchtigt. Eine Reduction des Jodsilbers durch die sich entwickelnden Gase beim Verbrennen des Papiers findet nicht statt, so dafs es nicht nöthig ist, die Filterasche mit etwas Salpetersäure zu erwärmen und mit Jodwasserstoffsäure einzudampfen. — Bei der Fällung des Jodsilbers mufs man, mehr als bei der Fällung des Bromsilbers, die Vorsicht anwenden, zu der zu fällenden Lösung erst das salpetersaure Silberoxyd und dann erst freie Salpetersäure hinzuzufügen. Denn durch die Einwirkung von verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure bildet sich in den Lösungen der Jodverbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur allmälig freies Jod. Hat man nicht vermeiden können, die Lösung der Jodverbindung vor dem Zusatz der Silberoxydlösung mit Salpetersäure zu zersetzen, oder ist die Lösung überhaupt durch freies Jod gelblich, so mufs das freie Jod durch Zutröpfeln von etwas schweflichter Säure in Jodwasserstoffsäure verwandelt werden.

Das Jod kann in seinen auflöslichen Verbindungen sehr gut, wie dies Lassaigne zuerst gezeigt hat, als Palladiumjodür gefällt werden. Man kann als Fällungsmittel sowohl eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul als auch von Palladiumchlorür anwenden. Es entsteht ein tiefschwarzer Niederschlag, der sich zwar langsam aber vollständig absetzt. Man läfst ihn 24 Stunden stehen, ehe man ihn filtrirt. Es ist nicht nöthig, dafs man das Ganze erwärmt. Der Niederschlag kann mit heifsem Wasser ausgewaschen werden.

Der Niederschlag des Palladiumjodürs setzt sich gut ab, wenn man zur Fällung eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul angewandt hat; er bleibt längere Zeit suspendirt, wenn zur Fällung Palladiumchlorür verwandt worden war. Im letzteren Fall ist es gut, das Ganze etwas zu erwärmen, wodurch die Fällung sich besser senkt.

Man kann den Niederschlag des Palladiumjodürs auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und ihn dann bei einer Temperatur von 100° C. trocknen, worauf man aus dem Gewicht des erhaltenen Palladiumjodürs das des Jods berechnet. Man darf beim Trocknen eine Temperatur von 100° C. anwenden, ohne dafs der geringste Verlust an Jod stattfindet, da reines Palladiumjodür erst bei über 300° anfängt, Jod zu verlieren. Genauere Resultate erhält man jedoch, wenn man das Palladiumjodür in einem kleinen Porcellantiegel oder auch einem Platintiegel glüht (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen), wodurch es seinen Jodgehalt gänzlich verliert, und darauf durch Glühen unter Wasserstoffgas in metallisches Palladium überführt, aus dessen Gewicht man das mit ihm verbunden gewesene Jod

berechnet. In diesem Falle ist es nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum für das Palladiumjodür anzuwenden.

Wenn das Jod aus seinen Auflösungen durch eine Palladiumauflösung gefällt werden soll, so darf in derselben nicht Weingeist enthalten sein, weil dadurch bei langem Stehen, vorzüglich an einem warmen Orte, Palladium aus der überschüssig hinzugesetzten Palladiumauflösung reducirt werden könnte.

Das Jod in seinen in Wasser auflöslichen Verbindungen als Kupferjodür zu fällen und aus der Menge des Kupferjodürs die des Jods zu berechnen, giebt ein sehr ungenaues Resultat, weil das Kupferjodür nicht vollständig fällt, und eine nicht unbedeutende Menge desselben aufgelöst bleibt, man mag durch blofses schwefelsaures Kupferoxyd die Hälfte des Jods oder unter gleichzeitigem Zusatz von schweflichter Säure das ganze Jod fällen.

Maafsanalytische Bestimmung des Jods. — In den auflöslichen Jodverbindungen kann das Jod durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmt werden, wie das Chlor (S. 587). Ist die Lösung nicht neutral, so setzt man die Silberlösung im Ueberschufs hinzu, darauf, wenn nöthig, Salpetersäure, erhitzt und bestimmt das überschüssige Silber durch eine titrirte Lösung von Chlornatrium. Brom und Chlor wirken hierbei, wie die äquivalente Menge Jod.

In den Auflösungen neutraler Jodverbindungen läfst sich das Jod auf die Weise bestimmen, dafs man nach Zusatz von etwas Jodstärke eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zutröpfeln läfst, bis die blaue Farbe verschwindet. Die Jodstärke wird erst unter Bildung von Jodsilber und jodsaurem Silberoxyd zersetzt, nachdem das aufgelöste Jodid vollständig in Jodsilber übergeführt ist (Pisani). Man versetzt die Auflösung des Jodids mit einer bestimmten geringen Menge, etwa 0,2 CC., einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung, fügt etwas frisch bereiteten sehr dünnen Stärkekleister hinzu und darauf die Silberlösung, bis die blaue Farbe vollständig verschwindet und die gelbe des Jodsilbers auftritt. Bestimmt man dann die Menge Silberlösung, welche nöthig ist, um 0,2 CC. der Jodlösung zu entfärben, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge des vorhanden gewesenen Jods. — Eine geringe Menge vorhandener freier Salpetersäure oder Schwefelsäure hat keinen merklichen Einflufs auf das Resultat. Dagegen ist bei Gegenwart von Chloriden die Methode nicht genau, weil das zuerst beim Eintröpfeln des salpetersauren Silberoxyds sich bildende Chlorsilber durch das noch vorhandene Jodid und besonders durch die Jodstärke nicht schnell vollständig zersetzt wird. Bei gröfseren Mengen von Chlorverbindungen ist die Methode unbrauchbar; Bromverbindungen wirken noch nachtheiliger als Chlorverbindungen.

Wird eine Lösung von Jodkalium mit etwas salpetrichtsaurem

Digitized by Google

Kali versetzt und dann schwach sauer gemacht, so bildet sich freies Jod; dieses läfst sich durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff der Lösung entziehen. Das Jod mufs frei gemacht sein vor dem Zusetzen des Schwefelkohlenstoffs. Der gefärbte Schwefelkohlenstoff kann durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden, man mufs nur das Filter vorher ganz mit Wasser tränken und beim Auswaschen schon Wasser nachgiefsen, ehe der Schwefelkohlenstoff mit der Luft in Berührung kommt. Uebergiefst man denselben nach dem Auswaschen in einer Flasche mit Wasser, und läfst dann nach jedesmaligem heftigem Schütteln eine stark verdünnte titrirte Lösung ($\frac{1}{100}$ normal) von unterschweflichtsaurem Natron zufliefsen, so läfst sich durch die dann plötzlich eintretende vollständige Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs sicher erkennen, wann alles freie Jod fortgenommen ist. Diese Methode ist zur Bestimmung gröfserer Mengen von Jod nicht geeignet, und kann bei geringern Mengen von Jod leicht ein zu niedriges Resultat geben, weil bei überschüssiger salpetrichter Säure der Lösung nicht alles Jod durch den Schwefelkohlenstoff entzogen wird. — Statt des Schwefelkohlenstoffs darf man nicht Chloroform anwenden, weil dieses salpetrichte Säure absorbirt, welche sich auch durch Schütteln mit Wasser nicht auswaschen läfst, und später beim Titriren aus dem gebildeten Jodkalium wieder Jod freimacht; und statt des salpetrichtsauren Kali's jodsaures Kali anzuwenden, und dann nur $\frac{5}{6}$ des gefundenen Jods in Rechnung zu setzen, ist nur zulässig bei Abwesenheit von Bromiden, weil Bromwasserstoffsäure durch Jodsäure nur in äufserst verdünnter Lösung nicht zersetzt wird.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Jodkalium allmälig mit Chlorwasser, so bildet sich erst freies Jod, durch mehr Chlor wird Chlorjod gebildet, das sich in der verdünnten Lösung in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt, die Lösung wird erst farblos, wenn kein freies Jod mehr vorhanden ist. Dieses Zerfallen des Chlorjods unter Abscheidung von Jod wird aber verhindert durch anwesende gröfsere Mengen von Chlornatrium, so dafs dann die Lösung farblos wird, ohne dafs alles Jod in Jodsäure übergeführt ist.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Methode von A. und F. Dupré, das Jod durch die Menge Chlorwasser zu bestimmen, welche nothwendig ist, um alles freie Jod fortzunehmen, was sich durch Entfärbung von zugesetztem Schwefelkohlenstoff nach heftigem Schütteln zu erkennen giebt, bei Gegenwart von Chlornatrium unbrauchbar ist. Es sollen dann auf 1 Atom Jod 6 Atome Cl zugesetzt sein. Gleichzeitiger Zusatz von essigsaurem Natron verringert den Fehler bedeutend, scheint ihn aber nicht ganz aufzuheben. Aber auch bei Anwendung von reinem Jod-

kalium ist die zur Entfärbung nöthige Menge Chlorwasser gröfser, wenn die jedes Mal zugesetzten Portionen Chlorwasser kleiner genommen werden. Ferner folgt aus dem Angeführten, dafs bei Gegenwart von Chlornatrium auch das Verfahren, nach eben eingetretener Entfärbung durch Chlorwasser Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen und das frei werdende Jod durch unterschweflichtsaures Natron zu bestimmen, kein richtiges Resultat giebt.

Die vollständige Ueberführung des Jods in Jodsäure läfst sich aber auf folgende Weise erreichen: Man setzt zu der neutralen oder nur höchst schwach sauer reagirenden Lösung etwas jodfreies Bromkalium*) und phosphorsaures Natron, und läfst dann allmälig Chlorwasser zufliefsen, bis die zuerst durch Jod entstehende Färbung wieder verschwunden und darauf eine gelbliche Färbung durch freies Brom eingetreten ist. Es ist dann alles Jod in Jodsäure übergeführt. Giefst man darauf unter heftigem Umrühren eine sehr stark verdünnte Lösung von tetrathionsaurem Natron**), etwa ½ Grm. in 1 Liter, hinzu, bis die Färbung vollständig verschwunden ist, so ist nach Verlauf von 10 Minuten das freie Brom bis auf die letzte Spur entfernt, während die gebildete Jodsäure dadurch gar nicht zersetzt wird. Nach Zusatz von Jodkalium übersättigt man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das freie Jod, welches die sechsfache Menge des ursprünglich vorhandenen ist, durch unterschweflichtsaures Natron.

Bromkalium wird zugesetzt, weil Chlor in phosphorsaurem Natron durch das tetrathionsaure Natron zu langsam oder nicht vollständig fortgenommen wird. Die Menge des Bromkaliums mufs so grofs sein, dafs sie mehr als ausreichend ist, das überschüssige Chlor vollständig in Chlorkalium überzuführen. Ein Ueberschufs von Bromkalium hat keinen Nachtheil, es wird dadurch sogar die spätere Entfernung des freien Broms beschleunigt. — Das phosphorsaure Natron

*) Aus jodhaltigem Bromkalium entfernt man das Jod durch anhaltendes Kochen der Lösung nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und kleinen Mengen von Chlorwasser. Man setzt dann etwas schweflichte Säure hinzu bis zur vollständigen Entfärbung, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und dampft ein.

**) Das tetrathionsaure Natron läfst sich auf folgende Weise erhalten: Man schüttelt in einer Flasche 100 Grm. sehr fein zerriebenes unterschweflichtsaures Natron mit 50 Grm. Jod und 100 CC. absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, setzt einige Stückchen Jod hinzu, bis die Färbung bleibt und dann noch 200 CC. Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit Alkohol-Aether gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser und Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird, an der Luft getrocknet und in wenigem Wasser, ohne zu erwärmen, unter Umrühren schnell gelöst und filtrirt. Die Lösung färbt man durch etwas in Alkohol gelöstes Jod, fällt das Salz durch Alkohol und Aether, und wäscht es noch etwas mit Aether aus.

Digitized by Google

dient sowohl dazu, das Zerfallen des Bromjods in Jodsäure und Bromwasserstoffsäure herbeizuführen, und die Jodsäure vor der Einwirkung des tetrathionsauren Natrons zu schützen, als auch dazu, zu verhindern, dafs das tetrathionsaure Natron durch das Brom zu heftig zersetzt wird, was mit einem Auftreten von Schwefelwasserstoff verbunden sein würde. Aus dem letztern Grunde darf auch nicht festes tetrathionsaures Natron in die Lösung gebracht werden. Was die Menge des phosphorsauren Natrons betrifft, so darf nicht alles zugesetzte Salz durch die entstehende Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure in saures phosphorsaures Natron übergeführt werden, weil freie Phosphorsäure eine Lösung von jodsaurem Kali und Bromkalium etwas zersetzt; es ist zweckmäfsig, so viel phosphorsaures Natron anzuwenden, dafs etwa nur die Hälfte in das saure Salz übergeführt wird. Ein grofser Ueberschufs des Salzes hat weiter keinen Nachtheil, als dafs er die Fortnahme des Broms durch tetrathionsaures Natron etwas verzögert, und dafs man später eine gröfsere Menge Chlorwasserstoffsäure anwenden mufs, um die Jodsäure vollständig zu zersetzen. — Das zuzusetzende Jodkalium mufs ausreichend sein, sämmtliche Jodsäure zu zersetzen, weil sonst etwas unterschweflichte Säure bis zu Schwefelsäure oxydirt werden könnte. Ein unnöthiger Ueberschufs ist zu vermeiden, weil dadurch die Färbung durch Jodstärke geschwächt wird, ein Umstand, der besonders bei scharfer Bestimmung sehr geringer Jodmengen unter Anwendung sehr verdünnten ($\frac{1}{100}$ normal) unterschweflichtsauren Natrons zu beachten ist. Beim Zusetzen von Jodkalium kann schon eine Färbung entstehen, wenn nicht ein gröfserer Ueberschufs von phosphorsaurem Natron angewendet war. Saures phosphorsaures Natron zersetzt nämlich in geringem Maafse eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kali, diese Einwirkung wird aber aufgehoben durch vorhandenes phosphorsaures Natron. Das Eintreten dieser Zersetzung hat übrigens keinen nachtheiligen Einflufs auf das Resultat.

Nach diesem Verfahren lassen sich gröfsere und auch äufserst geringe Mengen von Jod, mag dasselbe als freies Jod, als Jodwasserstoff oder als Jodsäure vorhanden sein, mit sehr grofser Schärfe bestimmen. Die Gegenwart anderer Salze hat auf das Resultat keinen Einflufs, sofern nur diese Salze nach der Behandlung mit Bromwasser nicht bei der Bestimmung des freien Jods durch unterschweflichtsaures Natron hinderlich sind. So ist salpetersaures, salpetrichtsaures, arseniksaures und arsenichtsaures Natron nicht nachtheilig; bei Gegenwart von Arsen mufs man aber mit unterschweflichtsaurem Natron in stark verdünnter Lösung unter heftigem Umrühren titriren und vermeiden, einen Ueberschufs desselben zuzusetzen, weil nach der Fortnahme des freien Jods die Arseniksäure langsam reducirt wird, so

dafs die Bestimmung eines Ueberschusses von unterschweflichtsaurem Natron durch eine Jodlösung nicht zulässig ist.

Soll in einer Lösung sowohl freies Jod, als auch gebundenes Jod bestimmt werden, ist z. B. freies Jod in einem Jodmetall wie in Jodkalium aufgelöst, so theilt man am besten die Lösung in zwei Theile. In dem einen Theile bestimmt man maafsanalytisch die Menge des freien Jods, und in dem andern die Gesammtmenge des Jods entweder durch salpetersaures Silberoxyd nach Zusatz von Stärkekleister oder besser durch Ueberführung des Jods in Jodsäure (S. 629). Der Gewichtsunterschied zwischen beiden Jodmengen ergiebt die Menge des gebunden gewesenen Jods.

Bestimmung des Jods in unlöslichen Verbindungen. — Das Jod bildet mit Metallen mehr unlösliche Verbindungen, als das Chlor. In sehr verdünnter Salpetersäure sind diese gewöhnlich nicht auflöslich; sie widerstehen auch oft einer concentrirteren Salpetersäure, durch welche übrigens beim Erwärmen leicht Jod ausgetrieben wird.

Im Allgemeinen kann man die unlöslichen oder schwer löslichen Jodverbindungen auf eine ähnliche Weise zerlegen, wie die unlöslichen Chlorverbindungen (S. 602). Namentlich kann das Jodsilber auf ähnliche Weise wie das Chlorsilber durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, so wie durch metallisches Zink oder Eisen, aber nicht durch Erhitzen in Wasserstoffgas, zerlegt werden.

Was aber die unlöslichen Verbindungen des Jods mit dem Quecksilber betrifft, so ist schon früher, S. 189, erwähnt worden, wie schwierig sich das Quecksilberjodid auf trocknem Wege zersetzen läfst. Auch auf nassem Wege läfst es sich nur sehr unvollkommen durch Erhitzen mit einer Lösung von Kalihydrat, und noch weit unvollständiger durch Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron zerlegen. Nach Carius soll durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem (nicht zu grofsen) Zusatz von Salpetersäure das Quecksilberjodid vollständig zerlegt werden, indem sich durch längeres Erhitzen und Digeriren das Jod als Jodsilber abscheidet. Auf diese Weise wird jedoch das Jod nicht vollständig gefällt. — Die Zerlegung des Quecksilberjodids gelingt vollkommen, wenn man dasselbe auf nassem Wege durch metallisches Zink reducirt. Man übergiefst zu dem Ende das rothe Jodid mit reinem Wasser, und bringt das Zink hinein; die Reduction ist bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit beendet, und aus der abfiltrirten farblosen Lösung des Jodzinks kann das Jod durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. Fügt man aber, um die Reduction zu beschleunigen, zu dem Wasser auch nur geringe Mengen von verdünnter Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoffsäure, so wird die

Digitized by Google

Lösung des Jodzinks durch Bildung von Jodwasserstoffsäure nach einiger Zeit an der Luft durch freies Jod gelblich oder bräunlich.

Das Kupferjodür wird durch Lösungen der Hydrate von Kali und Natron zersetzt, indem Kupferoxydul abgeschieden wird. Dasselbe erfolgt auch durch kohlensaures Kali und Natron.

Trennung des Jods von Metallen. — Die Trennung des Jods von Metallen geschieht im Allgemeinen, wie die des Chlors von demselben. Mehrere Verbindungen des Jods können gepulvert schon durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalihydraten oder von kohlensauren Alkalien vollständig zerlegt werden. Löst sich etwas von dem Metalloxyd in der alkalischen Lösung auf, so kann dies in den meisten Fällen durch Schwefelammonium gefällt werden; man kann auch die alkalische Lösung durch Essigsäure schwach sauer machen, und das Metalloxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen.

Die Untersuchung der Verbindungen von Jodwismuth und von Jodantimon mit Schwefelwismuth und Schwefelantimon wurde von Schneider auf diese Weise ausgeführt.

Zersetzung der Jodverbindungen durch Chlorwasserstoffsäure und Chlorwasser oder durch Schwefelsäure. — Die löslichen Jodverbindungen können durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorwasser in die Chlorverbindungen übergeführt werden. Durch Schwefelsäure können die meisten Jodverbindungen wie die Chlorverbindungen zersetzt und in schwefelsaure Oxyde verwandelt werden. Es entweicht bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure Jod und schweflichte Säure; soll das Jod bestimmt werden, so verfährt man wie bei der Zersetzung der Brommetalle, ist dies nicht der Fall, so kann man die Zersetzung in Platintiegeln vornehmen. Einige Jodmetalle, namentlich das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt. Das rothe Quecksilberjodid wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in die gelbe Modification des Jodids verwandelt, welche nach längerem Stehen, in weit kürzerer Zeit aber durch Umschütteln wieder in das rothe Jodid zurückgeführt wird. Wenn durch Wasser die Schwefelsäure vom gelben Jodid fortgenommen wird, wird dasselbe schneller wieder roth. Die widersprechende Angabe, Th. I., S. 741, ist unrichtig.

Trennung des Jods vom Chlor. — Die gewöhnlichste Trennungsart des Jods vom Chlor in den in Wasser auflöslichen Verbindungen war früher die, dafs man vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus der neutralen oder auch aus der sauren Auflösung gemeinschaftlich Chlorsilber und Jodsilber fällt, und die Fällung mit Ammoniak digerirt, welches das Chlorsilber auflöst, das Jodsilber indessen ungelöst hinterläfst. Letzteres wird abfiltrirt und

Digitized by Google

seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf das aufgelöste Chlorsilber vermittelst eines Ueberschusses von einer Säure, wozu man am zweckmäfsigsten Salpetersäure wählt.

Bedient man sich dieser Methode, so ist anzurathen, zu der Auflösung der Chlor- und Jodverbindungen vor dem Zusatze der salpetersauren Silberoxydauflösung einen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzusetzen, um zu sehen, ob nicht in der Flüssigkeit Substanzen enthalten sind, welche durch Ammoniak gefällt werden. In der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf durch die Silberoxydauflösung das Jodsilber, und nach der Abscheidung desselben das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure.

Diese Methode, Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniak zu trennen, giebt indessen Resultate, welche nicht ganz genau sind, weil das Jodsilber nicht vollständig unauflöslich in Ammoniak ist. Es ist daher zu empfehlen, wenigstens kein zu grofses Uebermaafs von Ammoniak zur Auflösung des Chlorsilbers anzuwenden.

Nach Fuchs fällt man das Jod bei Gegenwart von Chlor als Jodsilber besser aus den Auflösungen seiner Verbindungen, wenn man zu denselben eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschusse von Ammoniak setzt.

Die beste Methode der Trennung ist die vermittelst einer Palladiumoxydulauflösung. Dieselbe kann selbst dann angewandt werden, wenn in der zu untersuchenden Verbindung nur eine höchst geringe Menge einer Jodverbindung mit einer sehr bedeutenden Menge der Chlorverbindung vorkommt. Dieser Fall ist übrigens der häufigste, denn fast immer werden nur äufserst geringe Mengen, oft nur Spuren von einer auflöslichen Jodverbindung von sehr bedeutenden Mengen einer Chlorverbindung begleitet, wie z. B. in manchen Soolen oder in einigen Mineralwässern.

Man fällt in diesem Falle das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul, und behandelt den Niederschlag, wie es oben angeführt worden ist. Fällt man aber darauf das Chlor in der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit vermittelst salpetersauren Silberoxyds als Chlorsilber, so erhält man ein bedeutend unrichtiges Resultat und einen grofsen Ueberschufs, denn das gefällte Chlorsilber ist sehr palladiumhaltig. Man mufs daher aus der vom Palladiumjodür abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelpalladium fällen, dasselbe durch Filtriren entfernen, und dann das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zerstören. Darauf läfst man die Auflösung längere Zeit stehen, bis der abgeschiedene Schwefel sich vollständig ge-

Digitized by Google

senkt hat, filtrirt ihn dann und fällt durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber.

Schneller erhält man ein Resultat, wenn man in einem gemessenen Theil der Flüssigkeit die Menge des Jods durch eine Lösung des Palladiumoxyduls, und in einem anderen gemessenen Theile die gemeinschaftliche Menge des Chlors und des Jods vermittelst einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmt.

Eine sichere Methode, Jod neben Chlor zu bestimmen, wenn ersteres in nicht zu unbedeutenden Mengen vorhanden ist, ist eine ähnliche wie die, welche schon oben S. 618 bei der Trennung des Chlors vom Brom angeführt worden ist.

Man fällt beide gemeinschaftlich vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlor- und Jodsilber, und verwandelt das geschmolzene und gewogene Gemenge beider in reines Chlorsilber, vermittelst eines Stromes von trockenem Chlorgase, wie dies bei der Verwandlung eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber, S. 619, gezeigt worden ist. Das Jodsilber wird durch Chlorgas noch leichter zersetzt als das Bromsilber. Die Rechnung, um das Jod zu finden, ist auch ganz der an jenem Orte angeführten ähnlich. Eine Gewichtsabnahme von J - Cl Mgrm. entspricht einer vorhandenen Menge Jod von J Mgrm. — Das Resultat fällt bei dieser Bestimmung des Jods und des Chlors noch genauer aus, als bei der des Broms und Chlors, da der Unterschied der Atomgewichte des Jods und Chlors weit bedeutender ist, als der der Atomgewichte des Broms und Chlors.

Wenn man das Filter mit etwas daran haftendem Chlor- und Jodsilber verbrennen will, so mufs dies in einem besonders gewogenen Tiegel geschehen; man führt dann das Jodsilber und das aus dem Chlorsilber entstandene metallische Silber durch Erhitzen in Chlorgas in Chlorsilber über, um daraus die Menge des am Filter haften gebliebenen Niederschlags zu berechnen. Man kann auch auf die S. 619 angegebene Weise verfahren, das mit Ammoniak vom Chlorsilber befreite Filter wird verbrannt und die Asche mit der geringen Menge Jodsilber mit der Hauptmenge vereinigt. Man kann auch das Gemenge des Chlor- und Jodsilbers auf einem gewogenen Filtrum bei 100° C. trocknen, und dann einen gewogenen Theil davon in einer Kugelröhre (S. 619) in Chlorsilber verwandeln.

In einem frisch gefällten Gemenge von Jodsilber und Chlorsilber kann die Menge des letztern nicht dadurch genau bestimmt werden, dafs man das Gemenge mit einer Lösung von Jodkalium behandelt (S. 621).

Wenn der Jodgehalt in einer Verbindung nur gering gegen den Chlorgehalt ist, so kann obige Methode nicht mit Sicherheit, und bei sehr kleinen Mengen von Jod gar nicht angewandt werden. Aber es

läfst sich der Jodgehalt einer Flüssigkeit auf dieselbe Weise concentriren, wie dies oben S. 622 bei der Bestimmung des Broms von dem Bromgehalte gezeigt worden ist. Man fällt die Flüssigkeit zuerst nur mit einer kleinen Menge von salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist, auch wenn in ihm das Chlorsilber vorwaltet, von etwas gelblicher Farbe. Er senkt sich sehr schwer; durch Zusetzen einiger Tropfen Salpetersäure indessen setzt er sich besser ab.

In einem Salzgemenge, das vorzüglich Chlornatrium und nur Spuren einer Jodverbindung enthält, oder in einer Salzauflösung, läfst sich durch Alkohol der Jodgehalt auf eine ähnliche Weise concentriren, wie unter ähnlichen Umständen der Bromgehalt. Man verfährt ganz ähnlich, wie es S. 623 ausführlich erörtert worden ist.

Wie die kleinsten Mengen von Jod neben sehr grofsen Mengen von Chlor mit gröfster Schärfe maafsanalytisch bestimmt werden können, ist schon S. 629 angegeben.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsiber in Ammoniak schwerer löslich ist, als das Chlorsilber.

Auf dieselbe Weise, wie man ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber und von Chlor- und Jodsilber vermittelst Chlorgas in Chlorsilber verwandelt, um aus dem Gewichte desselben das des Broms und des Jods zu berechnen (S. 619 und S. 634), so könnte auch ein Gemenge von Brom- und Jodsilber durch Bromdämpfe in Bromsilber oder durch Chlor in Chlorsilber verwandelt werden. Die Berechnung ist der an den oben angeführten Orten ähnlich.

Die beste Methode der Trennung des Broms und Jods, besonders wenn nicht zu geringe Mengen von letzterem vorhanden sind, ist unstreitig die, das letztere als Palladiumjodür abzuscheiden. Man wählt zur Fällung Palladiumchlorür, da durch eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul mit dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür niedergeschlagen werden kann. Auch wenn in der Auflösung noch Chlormetalle vorhanden sind, ist es sicherer, statt salpetersaures Palladiumoxydul Palladiumchlorür anzuwenden.

Es entstehen nun aber Schwierigkeiten, wenn man in der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit das Brom bestimmen will, denn wenn man die Fällung durch salpetersaures Silberoxyd bewirken wollte, so würde bei Anwendung von Palladiumchlorür oder von Chlormetallen mit dem Bromsilber auch Chlorsilber gefällt werden.

Digitized by Google

Es ist daher zweckmäfsig, zwei verschiedene Mengen der Verbindung oder zwei genau abgemessene Volume der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Untersuchung anzuwenden. In der einen Quantität bestimmt man die Menge des Jods vermittelst Palladiumchlorür; in der anderen fällt man durch salpetersaures Silberoxyd gemeinschaftlich Brom- und Jodsilber. Man bestimmt das Gewicht der Silberverbindung; zieht man dann die Menge von Jodsilber ab, die dem gefundenen Jodgehalte entspricht, so ergiebt sich die Menge des Bromsilbers.

Das Bromsilber kann nicht durch Jodkalium vollständig in Jodsilber übergeführt werden (S. 621).

Die maafsanalytische Bestimmung des Jods, wenn dasselbe neben Brom in Flüssigkeiten enthalten ist, wird auf die S. 629 angegebene Weise ausgeführt.

Trennung des Jods vom Brom und Chlor. — Diese Trennung kommt häufiger vor, als die des Jods vom Brom allein. Gewöhnlich aber ist in der zu untersuchenden Verbindung eine sehr grofse Menge von Chlor mit sehr kleinen Mengen von Brom und Jod enthalten. Dann ist die Untersuchung weniger schwierig. Man fällt aus der Auflösung zuerst vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul das Jod als Palladiumjodür. Wegen der grofsen Menge des vorhandenen Chlors in der Auflösung hat man nicht zu befürchten, dafs mit dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür gefällt werde. Aus der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssige Palladium als Schwefelpalladium, und zerstört darauf den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Die nachherige Trennung des Broms und Chlors geschieht dann am besten bei kleinen Mengen von Brom durch salpetersaures Silberoxyd, das man zuerst in kleiner Menge hinzufügt, um die ganze Menge des Broms und einen Theil des Chlors als Silberverbindung zu fällen, worauf man einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt, um die ganze Menge des Chlors niederzuschlagen. Man verfährt dabei so, wie S. 622 ausführlich beschrieben worden.

Sollte die Menge des in der Verbindung enthaltenen Chlors sehr unbedeutend sein, ein Fall, der gewifs nur selten vorkommen wird, so ist freilich zu befürchten, dafs bei der Fällung vermittelst salpetersauren Palladiumoxyduls neben dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür gefällt werde. Dann ist anzurathen, in einer besonderen Menge der zu untersuchenden Verbindung das Jod durch Palladiumchlorür als Palladiumjodür zu fällen, und in der filtrirten Auflösung nach Abscheidung des Palladiums durch Schwefelwasserstoff und des

Digitized by Google

überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd das Brom gemeinschaftlich mit dem Chlor durch salpetersaures Silberoxyd zu fällen, und in der erhaltenen Silberverbindung das Brom zu bestimmen, indem man dieselbe in Chlorsilber verwandelt. In einer zweiten Menge der zu untersuchenden Verbindung fällt man gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd Chlor-, Brom- und Jodsilber, und nachdem man das Gewicht der Silberverbindung bestimmt hat, zieht man davon die Quantitäten von Jodsilber und Bromsilber ab, die den gefundenen Mengen von Jod und Brom entsprechen: wodurch sich die Menge des Chlorsilbers ergiebt.

Die maafsanalytische Bestimmung sehr kleiner oder gröfserer Mengen von Jod neben Brom und Chlor geschieht nach der oben S. 629 angeführten Methode.

Fällt man aus einer neuen Portion gemeinschaftlich Chlor-, Brom- und Jodsilber, bestimmt das Gewicht des Niederschlags und führt dann denselben durch Erhitzen in Chlorgas in Chlorsilber über, oder bestimmt auf S. 620 u. 631 angegebene Weise die Menge des in demselben enthaltenen Silbers, so läfst sich, wenn das Jod bestimmt ist, die Menge des Broms und Chlors berechnen.

Bestimmung der Jodsäure und Ueberjodsäure. — Nur aus einigen Salzen der Jodsäure kann man durch Erhitzen die ganze Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs austreiben, und sie vollständig in Jodmetalle verwandeln. Es ist dies kaum beim jodsauren Kali und beim jodsauren Silberoxyd, aber schon nicht beim jodsauren Natron möglich, weil das entstandene Jodnatrium beim Glühen Jod verliert. Es ist übrigens Weifsglühhitze nothwendig, um das jodsaure Natron in Jodnatrium zu verwandeln.

Es ist daher nur in den wenigsten Fällen möglich, aus der Menge des durch Glühen erhaltenen Jodmetalls die Zusammensetzung des jodsauren und überjodsauren Salzes zu bestimmen. Mit mehr Sicherheit aber kann man oft die Menge des entstandenen Jodmetalls finden, wenn man in den jodsauren Salzen die Jodsäure durch reducirende Mittel zersetzt, wie z. B. durch schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.

Will man in den jodsauren Salzen die Base allein bestimmen, so kann dies durch die gewöhnlichen Methoden geschehen, indem man dieselbe in Auflösungen durch kohlensaures Alkali als kohlensaures Oxyd, oder in den festen Salzen durch wiederholtes Eindampfen mit starker Chlorwasserstoffsäure in Chlormetall oder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Oxyd verwandelt.

Auf maafsanalytischem Wege bestimmt man die Menge der Jodsäure in der Lösung eines jodsauren Salzes sehr genau, indem man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Jodkalium hinzu-

Digitized by Google

fügt. Man bestimmt dann die Menge des ausgeschiedenen Jods auf die Seite 580 angeführte Weise. Der sechste Theil des gefundenen freien Jods ist das Jod der Jodsäure.

Bei gehöriger Vorsicht kann man, nach Rammelsberg, bisweilen die Jodsäure aus den jodsauren Salzen als jodsaures Silberoxyd ausscheiden. Dies ist aber nur bei neutralen, oder bei solchen Auflösungen, die durch Salpetersäure sehr schwach sauer sind, möglich. Der Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet; er ist wasserfreies jodsaures Silberoxyd, aus dessen Gewicht das der Jodsäure berechnet werden kann. Die Auflösungen, aus denen man die Jodsäure als jodsaures Silberoxyd fällen will, müssen keine ammoniakalischen Salze enthalten, weil in diesen das Silbersalz auflöslich ist. Man darf daher eine saure Lösung eines jodsauren Salzes nicht durch Ammoniak neutralisiren, wenn man die Jodsäure als jodsaures Silberoxyd abscheiden will.

Die Ueberjodsäure kann, wie die Jodsäure, durch reducirende Mittel in Jodwasserstoffsäure übergeführt werden.

Die maafsanalytische Bestimmung der Ueberjodsäure in der Lösung eines überjodsauren Salzes kann auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie die der Jodsäure, nämlich durch Jodkalium nach Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure. Der achte Theil des gefundenen Jods ist in der Ueberjodsäure enthalten.

Trennung der jodsauren Salze von den Jodmetallen. — Sie könnte in vielen Fällen auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die mancher Chlormetalle von chlorsauren Salzen, nämlich vermittelst phosphorsauren oder besser vermittelst kohlensauren Silberoxyds. Maafsanalytisch kann die Bestimmung ausgeführt werden dadurch, dafs man in einer Portion die Jodsäure bestimmt und in einer andern Portion sämmtliches Jod auf die S. 629 angegebene Weise.

LVIII. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Kieselsäure, wenn dieselbe in einer sauren Flüssigkeit enthalten ist, scheidet man auf die Weise ab, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft. Während des Abdampfens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem geringen Volumen fortgesetzt und läfst man dieselbe dann erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte. Dann ist aber die Kieselsäure noch nicht vollständig abgeschieden; erst wenn diese Gallerte zur völligen Trocknifs abgedunstet ist, so bleibt, wenn man dann die trockene Masse mit Wasser übergiefst, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. In

der filtrirten Lösung ist aber fast immer noch eine geringe Menge Kieselsäure enthalten, bei genauen Analysen ist defshalb anzurathen, die filtrirte Lösung nochmals zur Trocknifs einzudampfen und den Rückstand wieder mit Wasser zu behandeln, es bleibt dann die geringe Menge Kieselsäure ungelöst, und aus der filtrirten Lösung läfst sich durch nochmaliges Eindampfen keine Kieselsäure mehr abscheiden. Das Abdampfen mufs nur im Wasserbade geschehen oder zuletzt bei höchstens 120° C. Die Kieselsäure wird dann auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Wenn die Gallerte nicht bis zur völligen Trocknifs abgedampft worden, oder wenn die Kieselsäure sich nicht völlig aus dem Wasser abgesetzt hat, mit dem die trockene Masse übergossen worden ist, oder wenn man bei Gegenwart einer grofsen Menge von Salzen nicht reichlich Wasser zugesetzt hat, so läuft das Waschwasser äufserst langsam durchs Filtrum; besonders aber kann die gallertartige Kieselsäure die Poren des Filtrums vollkommen verstopfen. Die ausgewaschene Kieselsäure mufs vor dem Glühen vollkommen getrocknet werden. Die Kieselsäure verliert die letzten Spuren Wasser sehr schwer, es gelingt nicht, durch anhaltendes Glühen über einem guten Bunsen'schen Brenner alles Wasser auszutreiben, erst durch heftiges Glühen über einem Gebläse geht alles Wasser fort. Das Gewicht wird dann durch wiederholtes Glühen nicht mehr geändert. Je weniger vollständig das Wasser ausgetrieben ist, um so hygroskopischer ist die Kieselsäure, und um so weniger darf man sie in nicht trockner Luft erkalten oder auch längere Zeit vor dem Wägen über Chlorcalcium stehen lassen. Durch längeres sehr starkes Glühen verliert sie diese Eigenschaft fast ganz.

Wegen des leichten Stäubens der Kieselsäure beim Erhitzen glühen mehrere Chemiker die Kieselsäure in noch feuchtem Zustande, ohne sie von dem Filtrum zu trennen und gleichsam von demselben eingewickelt vorsichtig und langsam in einem bedeckten Tiegel, und verbrennen später die Kohle des Filtrums. Hierbei ist nur zu bemerken, dafs dann die Kohle des Filtrums sehr schwer einzuäschern ist, und die Kieselsäure schwer von ganz weifser Farbe zu erhalten ist, wenn man sie später beim Zutritt der Luft glüht.

Das Filtrum, auf welchem die Kieselsäure gesammelt und ausgewaschen worden ist, läfst sich oft schwierig einäschern. Besonders ist dies der Fall, wenn die Kieselsäure vor dem Filtriren noch nicht vollständig getrocknet und etwas gallertartig war.

Waren in der sauren Auflösung Basen enthalten, die beim Trocknen einen Theil der Säure verlieren und sich in basische, in Wasser unlösliche Verbindungen verwandeln, so bleiben diese ganz oder zum Theil mit der Kieselsäure gemengt, unaufgelöst zurück, wenn die eingetrocknete Masse mit Wasser übergossen ist. Um dies zu verhüten,

Digitized by Google

betröpfelt man die eingetrocknete Masse gleichförmig mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, und läfst die feuchte Masse eine halbe Stunde hindurch stehen, oder besser erwärmt sie etwa ¼ Stunde lang auf einem Wasserbade. Wenn man das Erwärmen unterläfst, so ist die Kieselsäure, besonders bei Gegenwart von Thonerde, weniger rein, während die Menge Kieselsäure, welche in der filtrirten Lösung noch enthalten ist, durch das Erwärmen fast gar nicht vergröfsert wird. Dann erst wird sie mit Wasser übergossen, und so verfahren, wie so eben angegeben worden ist.

Geschah das Eintrocknen nicht im Wasserbade, sondern auf einem Sandbade oder über einer Lampe bei einer etwas starken Hitze, so können sich einige Basen, welche in der sauren Auflösung enthalten waren, so innig mit der Kieselsäure verbunden haben, dafs sie durch das Befeuchten selbst mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht von derselben vollständig zu trennen, und nachher durch Wasser auflöslich zu machen sind. Es ist daher immer anzurathen, eine saure Flüssigkeit, aus welcher die Kieselsäure geschieden werden soll, auf einem Wasserbade einzudampfen. Das vollständige Eintrocknen erfolgt zwar langsamer, aber die Kieselsäure setzt sich dann auf dem Boden der Schale nicht so fest an, als wenn man zuerst über freiem Feuer abdampft. Das letzte Trocknen kann man auch in einem Luftbade bei etwa 110° bewirken, aber auch dann ist in der später filtrirten Flüssigkeit etwas Kieselsäure enthalten.

Ist Kieselsäure in einer alkalischen Flüssigkeit aufgelöst, z. B. in einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat, oder von kohlensaurem Alkali, so scheidet man dieselbe am zweckmäfsigsten, indem man sie mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und auf die beschriebene Weise zur Trocknifs abdampft.

Die Kieselsäure bildet mit anderen Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren leicht zersetzt werden können, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Im ersten Theil dieses Werkes, S. 760, ist angegeben worden, welche von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche der Zersetzung durch Säuren mehr oder weniger widerstehen.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um vieles einfacher, als die der anderen. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure, in manchen Fällen verdünnte, manchmal mehr concentrirte; nur bisweilen mufs man Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure anwenden.

Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie im fein zertheilten Zustande mit dieser digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten, weil die Anwendung derselben mannigfache Nachtheile verursacht. Auch die Anwendung der Salpetersäure kann unangenehme Folgen haben. Es wird weiter unten davon die Rede sein.

Diejenigen kieselsauren Verbindungen, welche durch Einwirkung der Säuren gelatiniren oder sich gar in denselben auflösen (Thl. I, S. 759), werden am leichtesten vollständig zersetzt. Es soll zuerst von der Analyse dieser Silicate die Rede sein.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird zuerst, in Papier gewickelt, sorgfältig in einem eisernen Mörser, oder auf einem Ambofs, oder am besten in einem Stahlmörser zerstofsen. Man pflegt sie dann ohne Zusatz von Wasser in einem Achatmörser möglichst zu zerreiben. Es ist aber zweckmäfsig, die Anwendung der Achatmörser zu vermeiden. Denn wenn die kieselsaure Verbindung nur einigermaafsen hart ist, so wird durch das Reiben in dem Mörser etwas von der Materie desselben abgerieben. Man kann zwar das Abgeriebene für reine Kieselsäure ansehen; aber die Menge der im Silicate enthaltenen Kieselsäure wird auf diese Weise vermehrt. Nur wenn die zu untersuchenden Silicate bedeutend weicher, als die Materie des Mörsers sind, hat man nicht zu befürchten, dafs etwas von demselben abgerieben wird. Harte Mineralien müssen daher nur in einem kleinen Stahlmörser gepulvert werden. Das Pulver beutelt man durch feinen Linon*), wodurch man es in einem Zustand grofser Feinheit erhalten kann. Sollte es mit einer geringen Menge abgesprungener Stahlsplittern verunreinigt sein, so kann man diese mit einem Magneten heraussuchen, falls nicht etwa das Pulver selbst magnetisch ist. Das Pulver trocknet man in einem kleinen Platintiegel bei 100° C., um es vor dem Abwägen von aller Feuchtigkeit zu befreien. Bei dieser Temperatur verlieren die meisten dieser Mineralien, wenn sie Krystallwasser enthalten, noch nichts von demselben. Nur bei wenigen, wie z. B. bei dem Laumonit, ist dies der Fall, und diese müssen dann bei einer niedrigeren Temperatur oder besser gar nicht getrocknet werden. (Der Laumonit verliert selbst bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure einen Theil des Wassers, das er indessen in feuchter Luft wieder anziehen kann.) Bei einer stärkeren Hitze, als der Kochpunkt des Wassers ist, das Pulver zu trocknen, ist nicht rathsam, weil dann nicht nur Wasser, sondern auch oft andere

*) Ein Sieb von Linon verschafft man sich leicht dadurch, dafs man auf eine runde Pappschachtel von 8 bis 10 Centimeter Durchmesser, aus deren Boden eine Scheibe von 4 bis 5 Centimeter Durchmesser ausgeschnitten ist, ein Stück Linon legt und dann den Rand des Deckels aufschiebt.

Digitized by Google

flüchtige Bestandtheile verjagt werden können. Nach dem Trocknen wird das Pulver gewogen.

Will man den Wassergehalt der kieselsauren Verbindung bestimmen, so erhitzt man das Mineral bis zum Glühen, und wägt es nach dem Erkalten. Es ist aber rathsam, diesen Versuch mit einer besonderen Menge der zu untersuchenden Silicate anzustellen, und dazu auch kein feines Pulver zu wählen, sondern ganze Stücke des Minerals, die man aber ebenfalls vor dem Wägen bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet hat. Nach dem Glühen verlieren die meisten der leicht zersetzbaren wasserhaltigen Silicate die Eigenschaft, durch Säuren leicht zerlegt werden zu können. Die, welche dabei gelatiniren, verlieren durch Glühen diese Eigenschaft, und Säuren scheiden aus ihnen die Kieselsäure im pulverförmigen, nicht im gelatinösen Zustand ab.

Das abgewogene Pulver des nicht geglühten Silicats wird in eine Platin- oder Porcellanschale geschüttet, mit etwas Wasser vermittelst eines Platinspatels oder Glasstabes zu einem gleichförmigen Brei angerührt, indem man darauf achtet, dafs alle kleinen zusammengeballten Klümpchen des Pulvers zerdrückt und Alles gleichförmig mit Wasser gemengt wird. Dann setzt man mäfsig concentrirte (nicht rauchende) Chlorwasserstoffsäure hinzu, rührt beständig um, und fährt damit so lange fort, bis die Zersetzung vollendet ist. Durch das Reiben gegen die Wände des Gefäfses fühlt man zuerst noch feste Theilchen oder hört ein unangenehm tönendes Gekreisch. In dem Maafse, dafs aber das Silicat durch die Säure zersetzt wird, vermindert sich das Gekreisch, und wenn es aufhört, so ist die Zersetzung vollendet.

Die Zersetzung ist immer mit einer Wärmeentwickelung verbunden, die aber um so geringer ist, je verdünnter die angewandte Chlorwasserstoffsäure war. Das Pulver des Silicats unmittelbar mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen, und nur anfangs umzurühren, ist nicht anzurathen. Es entsteht zwar sehr bald dadurch eine Gallerte, die oft so steif ist, dafs beim Umkehren des Gefäfses nichts davon verschüttet werden kann; aber in dieser dicken Gallerte umgeben sehr oft Theile derselben noch unzersetztes Pulver des Silicats oder nicht vollständig zersetzte Theile desselben, die sich beim Rühren nicht zu erkennen geben, und schützen sie gegen die Einwirkung der selbst in grofsem Ueberschufs angewandten Chlorwasserstoffsäure.

Einige Silicate, auch bei deren Zersetzung die Kieselsäure sich gallertartig absetzt, erfordern jedoch eine concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und andere aufserdem noch eine, wenn auch nur etwas, erhöhte Temperatur, wie z. B. der Tschefkinit.

Manchmal kann man es auch bei Anwendung dieser Zersetzungsmethode nicht dahin bringen, dafs der kreischende Ton beim Umrühren

Digitized by Google

gänzlich aufhört, auch wenn das Silicat zu den durch Säuren sehr leicht zersetzbaren gehört. Dann ist das Silicat nicht von ganz reiner Beschaffenheit gewesen, sondern es war gemengt mit einem andern Silicate, das der Einwirkung der Säuren mehr widersteht. Dieser Fall ist gar nicht selten, da die zu untersuchenden kieselsauren Verbindungen oft durch das sorgfältigste Aussuchen nicht ganz von der Gebirgsmasse zu trennen sind, in welcher sie sich finden; und wenn dieselbe von feldspathartiger oder von quarziger Beschaffenheit ist, so werden die Theile derselben durch die Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder höchst wenig angegriffen. Man kann zwar nach der Verdünnung mit Wasser oft die leicht aufzuschlämmende Kieselsäure des zersetzten Silicats von diesen nicht durch die Säure zersetzten Theilen durch Schlämmen und Abgiefsen mechanisch trennen; allein dies glückt nie vollkommen, und um so unvollkommner, je feiner das Pulver des angewandten Silicats gerieben war; daher ist es besser, dasselbe nach der Bestimmung der Kieselsäure von derselben durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron auf eine weiter unten anzuführende Weise zu trennen.

Die Gallerte wird darauf in einem Wasserbade bis zur Trocknifs abgedampft. Durch das Abdampfen im Wasserbade vermeidet man das Spritzen vollkommen und es setzt sich dann die Kieselsäure nicht so fest an den Boden des Gefäfses ab. Es ist schon oben S. 640 erwähnt worden, dafs zuletzt die Masse nur durch ein Wasserbad erhitzt oder höchstens bei 120° (in einem Luftbade) getrocknet werden mufs.

Man mufs eine Porcellanschale und nicht eine Platinschale anwenden, wenn Substanzen vorhanden sind, durch welche Chlor frei werden könnte, z. B. Manganoxyd, Ceroxyd.

Beim Abdampfen im Wasserbade mufs zuletzt die Masse umgerührt und zu Klümpchen gebracht werden, die man so lange noch auf dem Wasserbad erhitzt, bis sie nicht mehr nach freier Chlorwasserstoffsäure riechen. Man sieht deutlich, dafs die Masse vollkommen trocken ist, wenn sie keine Klümpchen mehr enthält, die beim Zerdrücken noch feucht im Inneren erscheinen, was sehr gut zu erkennen ist.

Das vollständige Trocknen der abgedampften Masse ist etwas schwer zu erreichen, wenn das Silicat viel Kalkerde enthält. Wegen des Chlorcalciums in der abgedampften Masse trocknet diese etwas schwer und langsam durch die Hitze des Wasserbades vollkommen aus. Es gelingt jedoch vollständig, wenn man häufig rührt und die Klümpchen zerdrückt. In diesem Falle ist das letzte Eintrocknen in einem Luftbade sehr bequem.

Einige in der Natur vorkommende Silicate und alle künstlich auf

nassem Wege dargestellten, nicht getrockneten Silicate sind in Säuren vollständig auflöslich, ohne Kieselsäure gallertartig abzusetzen; wenn aber die saure Auflösung abgedampft wird, so gelatiniren sie bei einer gewissen Concentration, oder auch schon beim Erhitzen. Bei der Analyse dieser Silicate wird die saure Auflösung im Wasserbade abgedampft, und dann eben so verfahren, wie so eben umständlich gezeigt worden ist.

Nach dem vollständigen Erkalten behandelt man die trockene Masse mit mäfsig concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wie dies schon oben, Seite 640 erwähnt ist, giefst dann Wasser hinzu, und filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure von den in der Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Basen ab. Es ist gut, die Masse mit heifsem Wasser zu übergiefsen, und die Kieselsäure sich erst gut absetzen zu lassen. Bringt man sie sogleich mit wenig Wasser aufs Filtrum, so läuft die Flüssigkeit oft sehr langsam durch dasselbe.

Man mufs die Kieselsäure aus der Schale mit Hülfe der Fahne einer Feder recht sorgfältig aufs Filtrum bringen. Da sie nämlich im feuchten Zustande durchscheinend ist, so kann man nicht früher als nach dem vollständigen Trocknen bemerken, ob in der Schale noch etwas Kieselsäure hängen geblieben war. Es ist ein Vorzug der Platinschale, dafs man in derselben jede Spur von anhängender Kieselsäure sehr deutlich bemerken kann.

Die von der Kieselsäure filtrirte Lösung enthält, wie schon oben erwähnt, immer noch eine geringe Menge Kieselsäure, welche durch nochmaliges Eindampfen abgeschieden werden kann. Versäumt man das, so enthalten fast alle Niederschläge, die man später aus der Lösung abscheidet, einen mehr oder minder grofsen Antheil dieser Kieselsäure.

Da die Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, meistens in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so sind sie in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Enthält die Verbindung bedeutende Mengen von Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleis und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Jedoch enthalten die Silicate, die durch Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, nur selten diese beiden Oxyde in bedeutender Menge; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren. Diese lassen sich meistentheils im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen; doch wird bei dieser Zersetzung die Kieselsäure als Pulver, seltener als Gallerte abgeschieden.

Aber viele in der Natur vorkommende Silicate enthalten sehr

Digitized by Google

kleine Mengen von einigen Metalloxyden, namentlich von Kupferoxyd, Bleioxyd und von Zinnoxyd. Es ist besonders für die Theorie der Entstehung der in der Natur vorkommenden Silicate von grofser Wichtigkeit, diese kleinen Mengen von metallischen Oxyden zu bestimmen, da diese oft darüber merkwürdige Aufschlüsse geben können. Man mufs daher bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen der Silicate es nie unterlassen, die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Weil aber die Menge jener Oxyde gewöhnlich so äufserst gering ist, so hat man nur nöthig, so viel Schwefelwasserstoffwasser zu der Flüssigkeit hinzuzufügen, dafs diese schwach danach riecht. Man bedeckt darauf das Becherglas mit einer gut schliefsenden Glasplatte, und läfst es längere Zeit ruhig, am besten an einem sehr mäfsig erwärmten Ort stehen.

Durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser bekommt man gewöhnlich eine Trübung, auch wenn jene Oxyde nicht in der Flüssigkeit vorhanden sein sollten, da häufig Eisenoxyd in derselben enthalten ist, das in Eisenoxydul verwandelt wird, während Schwefel sich abscheidet. Aber dieser Schwefel ist von etwas bräunlicher Farbe, wenn er die Metalle der erwähnten Oxyde als Schwefelmetalle enthält. Nachdem man die Flüssigkeit sich durch Stehen hat klären lassen, filtrirt man sie. Ist das Volumen derselben bedeutend und der Absatz nur unbedeutend, so kann man auch die klare Flüssigkeit abgiefsen, den geringen Bodensatz auf ein sehr kleines Filtrum bringen und ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen.

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen in einem kleinen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch die Schwefelmetalle, da ihre Menge sehr gering ist, sich vollständig in Oxyde verwandeln. Man bestimmt das Gewicht derselben. In den meisten Fällen beträgt es nur wenige Milligramme, selbst wenn man mehrere Gramme des Silicats zur Untersuchung angewandt hat. Durch Hülfe des Löthrohrs kann man selbst in diesen wenigen Milligrammen die Gegenwart des Kupfers, des Bleis oder des Zinns, oder auch aller dieser Metalle finden, indem man das Ganze durch Soda auf Kohle, allenfalls mit Hülfe von einer sehr geringen Menge von Borax reducirt; die Gegenwart des Bleis findet man dann auf Kohle durch den Bleibeschlag, der durch Erhitzen in der inneren Flamme hervorgebracht werden kann (Th. I, S. 287), die des Kupfers, wenn man darauf das Ganze in Phosphorsalz auflöst und die Perle in der inneren Flamme behandelt (Th. I, S. 311), die des Zinns, wenn man das reducirte Metall zu einer Phosphorsalzperle setzt, die eine sehr geringe Menge von Kupferoxyd aufgelöst enthält, das dadurch zu Oxydul reducirt wird (Th. I, S. 409). Bisweilen kann in den erhaltenen Schwefelmetallen auch Arsenik und Wolfram enthalten sein.

Digitized by Google

Beträgt die Menge der erhaltenen Metalloxyde mehr, beträgt sie z. B. einige Centigramme, was indessen äufserst selten der Fall ist, so mufs man versuchen, eine, wenn auch nur annähernd quantitative Trennung dieser Metalloxyde vorzunehmen. Zu dem Ende sucht man die Oxyde in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, aufzulösen; man sättigt darauf durch Ammoniak und fügt Schwefelammonium hinzu, wodurch bei Mitwirkung von etwas Wärme Schwefelzinn aufgelöst wird, dessen Auflösung man abdampft, und die trockene Masse vorsichtig glüht, wodurch man Zinnoxyd erhält. Die Trennung des Bleis vom Kupfer geschieht dadurch, dafs man die ungelösten Schwefelmetalle mit Salpetersäure behandelt. Es löst sich Kupferoxyd und Bleioxyd auf, während schwefelsaures Bleioxyd und Schwefel ungelöst bleiben. Ohne diese zu filtriren bewirkt man die Trennung der beiden Oxyde durch Schwefelsäure und Alkohol und verwandelt das schwefelsaure Bleioxyd nach Zusetzen von Schwefel durch Glühen in einem Wasserstoffgasstrome in Schwefelblei. Das aufgelöste Kupferoxyd fällt man durch Schwefelwasserstoffwasser und bestimmt es ebenfalls als Schwefelmetall. Sollten die Oxyde der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, so schmelzt man sie in einem kleinen Porcellantiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel (S. 275).

In der von den Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit ist das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden. Letzteres mufs wiederum zu Oxyd oxydirt werden. Es geschieht dies durch anhaltendes Erhitzen mit etwas Salpetersäure. Man mufs sich aber hüten, eine grofse Menge von Salpetersäure anzuwenden, wenn in der Auflösung noch Alkalien vorhanden sind, und ammoniakalische Salze verjagt werden müssen. Denn wenn Chlorammonium mit salpetersaurem Ammoniak gemengt verflüchtigt wird, so kann dies leicht zu einer kleinen Detonation, wenigstens zu einem Verluste an den feuerbeständigen Alkalien Veranlassung geben. — Wenn man die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd durch Chlorwasser bewirkt, von welchem man eine angemessene Menge hinzufügt, und das Ganze an einem mäfsig erwärmten Orte so lange stehen läfst, bis der Geruch des freien Chlors verschwunden ist, so kann sich bei Gegenwart von Mangan aus der sauren Lösung ein brauner Niederschlag abscheiden, der Eisen und Mangan enthält.

Der Gang der quantitativen Bestimmung der Basen, die mit der Kieselsäure verbunden waren, ergiebt sich aus dem, was früher darüber angegeben ist. Es soll hier jedoch noch Einiges angeführt werden. — Fällt man Thonerde aus einer kochend heifsen Lösung durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak, bis die Lösung eben alkalisch ist, oder durch Kochen der neutralisirten Lösung mit essigsaurem Ammoniak, so ist zwar die Fällung der Thonerde so gut als voll-

ständig und der Niederschlag fast frei von Magnesia, aber er läfst sich nicht oder nur sehr schwer filtriren und auswaschen. Uebersättigt man dagegen die kochend heifse Lösung mäfsig mit Ammoniak, so dafs sie stark darnach riecht, so läfst sich der Niederschlag gut filtriren und auswaschen, aber er enthält Kalkerde und Magnesia und aufserdem bleibt Thonerde aufgelöst. Das Fällen dieser Thonerde und das Wiederauflösen der Kalkerde und Magnesia kann dadurch ausgeführt werden, dafs man die Lösung kocht bis zur Vertreibung des freien Ammoniaks, oder dafs man sie mit Essigsäure schwach übersättigt und dann wieder mit Ammoniak neutralisirt. Das letztere ist meistens vorzuziehen, weil nach langem Kochen der Niederschlag leicht weniger gut filtrirt. Man versetzt daher die kochend heifse Lösung mit Ammoniak in mäfsigem Ueberschufs, so dafs sie stark darnach riecht, kocht etwa 2 Minuten lang, setzt dann Essigsäure hinzu, bis eine deutlich saure Reaction eintritt und nimmt die freie Essigsäure nach einigen Minuten durch vorsichtiges Zutröpfeln von Ammoniak fort, so dafs die Flüssigkeit nur sehr schwach entweder sauer oder alkalisch reagirt. Die kochende Lösung filtrirt man sofort, ohne den Niederschlag absetzen zu lassen, ohne Unterbrechung und wäscht gleich mit kochendem Wasser aus, indem man darauf achtet, dafs man, sobald die spiegelnde Oberfläche der Flüssigkeit auf dem Filter verschwindet, heifses Wasser aufgiefst. Es wird so in auffallend kurzer Zeit der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd vollständig ausgewaschen. Er enthält nur eine (meistens zu vernachlässigende) Spur von Kalkerde und Magnesia, so wie etwas Kali, falls dieses mit Schwefelsäure zusammen in der Lösung vorhanden ist.

Aus der filtrirten Lösung wird durch oxalsaures Ammoniak*) bei Siedhitze die Kalkerde abgeschieden. Zur vollständigen Abscheidung der oxalsauren Kalkerde gehört ein merklicher Ueberschufs von oxalsaurem Ammoniak und zwar ein um so gröfserer, je mehr Alkali- und Ammoniaksalze vorhanden sind, und die gefällte oxalsaure Kalkerde ist bei Gegenwart von Alkalien und Magnesia nicht ganz rein; sie enthält etwas oxalsaure Alkali-Kalkerde und, worauf Fresenius aufmerksam gemacht hat, eine geringe Menge Magnesia. Man löst sie, nachdem sie etwas ausgewaschen ist, in heifser Chlorwasserstoffsäure auf und fällt sie nochmals durch Ammoniak unter gleichzeitigem Zusatz von etwas oxalsaurem Ammoniak. Versäumt man das Wiederauflösen, so verliert man Alkali; es wird beim spätern Glühen des Niederschlags über einem Gebläse die Flamme stark gefärbt, und es

*) Oxalsäure, die frei von Kali ist, erhält man durch zweimaliges Umkrystallisiren der käuflichen Säure aus verdünnter (etwa 6procentiger) Chlorwasserstoffsäure.

bedarf dann einer sehr lange anhaltenden Hitze, um alles kohlensaure Alkali zu vertreiben, so dafs das Gewicht der Kalkerde beim weiteren Glühen constant bleibt. — Bei Gegenwart von Mangan wird dieses vor der Kalkerde durch anhaltendes Kochen mit Schwefelammonium gefällt. — Sind Alkalien und Magnesia vorhanden und soll die letztere als kohlensaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden, so vertreibt man zweckmäfsig zuvor die Ammoniaksalze, weil man dann nur wenig kohlensaures Ammoniak gebraucht, wenn auch der Niederschlag etwas mehr kohlensaure Kali-Magnesia enthält, als wenn die Fällung bei Gegenwart von viel Chlorammonium stattfindet. — Bei der Bestimmung der Alkalien ist nicht zu übersehen, dafs der Abdampfrückstand leicht Schwefelsäure enthält, wenn man Schwefelammonium angewendet hat, oder auch nur Schwefelwasserstoff durch Chlorgas zersetzt hat. Ueber die Bestimmung des Kalis in einem Gemenge von schwefelsaurem Kali und Natron ist in den Zusätzen noch Einiges angegeben.

Ferner ist noch zu bemerken, dafs die meisten der im Gange der Analyse ausgeschiedenen Stoffe, wenn man die Kieselsäure nicht durch zweimaliges Eindampfen abgeschieden hat (S. 639), sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Um sie zu bestimmen, werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure dann unaufgelöst zurückbleibt. Man filtrirt sie von der Auflösung ab und wäscht sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt, wenn sie überhaupt wägbar sind, das Gewicht, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden war. Auf diese Weise bekommt man noch bei der Auflösung von 2 bis 3 Substanzen sehr kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen weniger als ein Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxyds erhält man häufig etwas Kieselsäure; die erhaltene Kalkerde löst sich zwar immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf, nach dem Eindampfen bis zur Trocknifs bleibt aber zuweilen beim Auflösen in Wasser etwas Kieselsäure ungelöst.

Es ist schon Th. I. S. 760 erwähnt worden, dafs mehrere in der Natur vorkommende, so wie auch künstlich dargestellte Silicate durch Säuren im fein gepulverten Zustande so zersetzt werden, dafs sie keine Gallerte bilden, sondern dafs sich die Kieselsäure als Pulver abscheidet. Es ist auch erwähnt worden, dafs diese Silicate schwerer durch Säuren sich zersetzen lassen. Sie erfordern eine concentrirte Chlorwasserstoffsäure und eine längere Digestion. Man thut dann am besten, das feine Pulver gleich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen und längere Zeit unter fortwährendem Umrühren bis

Digitized by Google

nahe zum Kochen zu erhitzen. Die auf diese Weise ausgeschiedene Kieselsäure ist selten rein, und enthält gewöhnlich noch fremde Bestandtheile, wenn oft auch nur in geringer Menge. Man mufs es daher bei genauen quantitativen Analysen nie unterlassen, grade diese Kieselsäure noch einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, und zwar am besten vor der weitern Fortführung der Analyse, denn wenn die Kieselsäure sehr unrein ist, so ist es zweckmäfsiger, eine neue Portion des Silicats durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen. Es wird weiter unten von der Prüfung der abgeschiedenen Kieselsäure die Rede sein.

H. Deville zersetzt die durch Säuren leicht zersetzbaren Silicate nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sondern durch Salpetersäure, und zwar in einer kleinen und dünnen Platinschale mit flachem Boden und Deckel, welche ohne und mit dem Pulver des Silicats gewogen wird. Nach der Zersetzung wird das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, und in einem Sandbade nach und nach bei aufgelegtem Deckel bis zu 200° bis 250° so lange erhitzt, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine weifsen Nebel mehr zeigt. Man kann selbst ohne Nachtheil das Ganze etwas stärker erhitzen, bis Dämpfe von salpetrichter Säure sich zu entwickeln anfangen. Enthält aber das Silicat viel Mangan, so mufs langsamer und so lange erhitzt werden, bis das Ganze gleichförmig schwarz (durch Mangansuperoxyd) geworden ist. Man befeuchtet darauf die trockne Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, erhitzt das Ganze, und wiederholt diese Operation, bis sich kein freies Ammoniak mehr entwickelt. Dann fügt man Wasser hinzu, und digerirt das Ganze bei einer gelinden Wärme.

Man filtrirt darauf die ausgeschiedene Kieselsäure, so wie die Thonerde und das Eisenoxyd, welche durch die Erhitzung die Säure vollständig verloren haben und auch das Mangansuperoxyd ab. Den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure, welche die Thonerde und das Eisenoxyd auflösen mufs, und die Kieselsäure so wie das Mangansuperoxyd ungelöst zurückläfst. Bei Abwesenheit von Mangan mufs die Kieselsäure hierbei von ganz weifser Farbe zurückbleiben.

In der salpetersauren Lösung trennt man die Thonerde und das Eisenoxyd nach früher beschriebenen Methoden. Das Mangansuperoxyd scheidet Déville von der Kieselsäure durch Schwefelsäure mit einem Zusatz von etwas Oxalsäure und Salpetersäure, und bestimmt in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit das schwefelsaure Manganoxydul.

Zu der von der Kieselsäure und den ungelösten Basen filtrirten Flüssigkeit setzt man einen Tropfen Ammoniak, um zu sehen, ob alle Thonerde und alles Eisenoxyd vollständig entfernt worden ist. Es

Digitized by Google

mufs dadurch kein Niederschlag entstehen, und der Geruch des wenigen hinzugefügten Ammoniaks nicht verschwinden. Es wird darauf durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit abgedampft, und der trockne Rückstand erhitzt, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; man fügt dann etwas Wasser und krystallisirte reine Oxalsäure hinzu, und erhitzt, um die salpetersauren Salze in oxalsaure und darauf in kohlensaure zu verwandeln. Man trennt darauf die kohlensauren Alkalien von der Magnesia durch heifses Wasser (S. 49).

Diese Methode von Déville ist zwar einfach, giebt aber leider keine genauen Resultate. — Es gelingt namentlich nicht, Thonerde, Eisenoxyd und Mangansuperoxyd frei von Kalkerde und Magnesia zu erhalten.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat, Idocras, Epidot und Axinit können, nachdem sie bei einem starken Feuer geschmolzen worden sind, im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte (Thl. I, S. 762). Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie in fein gepulvertem Zustande mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen werden; es bildet sich dadurch ein durch Säuren leicht zersetzbares Silicat.

Bei dieser Analyse sind jedoch mehrere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Zuerst hat man darauf zu sehen, dafs die kieselsaure Verbindung aufs feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Alkali zusammenschmelzt, denn sonst wird sie bisweilen nicht vollständig zersetzt. In den meisten Fällen ist es hinreichend, dieselbe in dem Stahlmörser zu stofsen und das Pulver durch Linon zu sieben.

Das erhaltene Pulver wird durch längeres Umrühren mit einem Magneten von etwas Eisen befreit. Es läfst sich leicht erkennen, ob die ausgezogenen Theilchen reines Eisen sind, sie lösen sich übrigens dann in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht auf. Kann man zum Entfernen des Eisens keinen Magneten anwenden, so behandelt man das Pulver mit verdünnter Salpetersäure, wäscht es mit Wasser aus und trocknet es wieder. Nur sehr selten wird es nöthig sein, das Pulver des Minerals zu schlämmen.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, als man zur Analyse bestimmt, in einen gewogenen Platintiegel und wiegt es nach dem Trocknen bei 100°. Man pflegt es auch oft zu glühen, bis es nichts

Digitized by Google

mehr an Gewicht verliert. Es ist indessen das Trocknen bei 100° vorzuziehen, um die Bestandtheile nicht in dem geglühten, sondern in dem nur getrockneten Minerale zu bestimmen.

Das Pulver wird in dem Platintiegel, der nicht zu klein sein darf, sehr sorgfältig mit dem drei und ein halb- oder vierfachen Gewichte desselben an wasserfreiem, reinem kohlensaurem Natron oder besser eines Gemenges von reinem kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, im Verhältnifs der Atomgewichte, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstabe, der am Ende gut abgerundet ist, und mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung auf's innigste erfolgt ist und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trockenen Feder davon abgestrichen.

Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem concaven Deckel bedeckt, und einer ziemlich starken Rothglühhitze ausgesetzt. Durch einen guten Bunsen'schen Brenner kann meistens eine hinreichende Hitze hervorgebracht werden, so dafs die Masse später durch die Säure vollständig zersetzt wird. Durch das Entweichen von Kohlensäure während des Schmelzens oder während des Erhitzens wird ein Spritzen hervorgebracht, wenn man die Temperatur nicht sehr allmälig steigert, so dafs die Kohlensäure entweicht, so lange die Masse noch zähflüssig ist; bei Anwendung eines kleinen Tiegels kann dadurch leichter ein Verlust entstehen.

Wenn man ein kleines Gebläse anwenden kann, so braucht man den Tiegel nur 10 Minuten hindurch der anfangenden Weifsglühhitze auszusetzen, während über einer gewöhnlichen Gaslampe oder über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge das Glühen eine halbe bis drei Viertel Stunden fortgesetzt werden mufs. In Ermangelung einer Lampe oder eines Gebläses, durch welche man eine hinreichende Hitze geben kann, stellt man den Tiegel in einen Windofen zwischen Kohlen. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so dafs der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der starken Glühhitze ausgesetzt wird. Da der Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen dadurch beschädigt wird, dafs er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden in der Asche der Kohlen entsteht, und die sich schwer von der äufseren Oberfläche des Tiegels fortschaffen läfst, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel oder in einen Thontiegel, der aber nicht die gewöhnliche stark conische, sondern eine mehr cylindrische Form haben mufs, und setzt einen passenden Deckel darauf. Auf den Boden des Thontiegels legt man ein wenig Magnesia, damit der Platintiegel nicht mit der Masse des Thontiegels zusammensintert. Dadurch, dafs der Platintiegel in

Digitized by Google

einen gröſseren Thontiegel gestellt wird, bewirkt man zugleich, daſs er nicht umfällt, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlensaurem Alkali die Masse im Tiegel entweder vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Nach dem vollständigen Erkalten kehrt man den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen und in das Glas zu schütten. Dies gelingt meistens gut, wenn man den glühenden Tiegel auf eine die Wärme gut leitende kalte Unterlage stellt, besonders wenn die Masse bloſs zusammengesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke vom Tiegel losgemacht werden. Wenn die Masse geschmolzen ist, und eine groſse Menge derselben im Tiegel zurückbleibt, so kehrt man dann den Tiegel in dem Glase unter Wasser um, so daſs derselbe vollständig mit Wasser angefüllt ist. Dadurch wird das Aufweichen beschleunigt, indem die gesättigte Lösung beständig abflieſst und sich am Boden des Glases ansammelt. Kleinere Antheile der geglühten Masse, die noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergieſst man mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab.

In den meisten Fällen findet beim Entweichen der Kohlensäure durch Glühen ein Spritzen statt, besonders wenn man zu plötzlich erhitzt hat. Hierdurch werden Theilchen der Masse gegen den Platindeckel geschleudert, die oft nach der Mitte desselben zusammengeflossen sind. Der Deckel wird dann daher ebenfalls in Wasser gelegt, und diese Theilchen zuletzt mit Chlorwasserstoffsäure aufgeweicht, wie die Masse im Tiegel.

Hat man den Platintiegel mit einem Platindeckel bedeckt, der etwas convex ist, so flieſsen diese durch Spritzen an den Deckel geschleuderten Theile herab, setzen sich zwischen Deckel und Tiegel, und kleben diesen nach dem Erkalten fest zu, so daſs er mit Schwierigkeit zu öffnen ist. Hierbei ist oft ein Verlust nicht zu vermeiden. Es muſs daher immer ein concaver Platindeckel angewandt werden.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cer oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsstufen dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen werden könnte. Es ist dies selbst der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind. Durch die grüne Farbe der

Digitized by Google

geglühten Masse wird man auf diesen Mangangehalt aufmerksam gemacht.

Nachdem nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, setzt man, wenn sie durch das Spülen nicht mit einer hinlänglichen Menge Wasser in Berührung gekommen ist, noch mehr Wasser hinzu, so dafs die Menge des Wassers ungefähr die zwanzig- bis dreifsigfache Menge der geglühten Masse beträgt, und läfst sie an einem warmen Orte aufweichen; erst dann macht man die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei mufs man vorsichtig sein, die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden und das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt halten. Hat das starke Brausen aufgehört, und ist ein Ueberschufs der Säure hinzugefügt, so setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Man mufs sich hüten, den Boden des Glases stark zu erhitzen, weil sich dann Kieselsäure daran festsetzen kann. — Man darf aber nicht unmittelbar, ohne Wasser hinzuzufügen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen; denn dann scheidet sich auf der Oberfläche gelatinöse Kieselsäure ab, welche den inneren Theil sehr lange gegen die Einwirkung der Säure schützt.

Ein grofser Theil der Kieselsäure bleibt gewöhnlich nach der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure in Gestalt zarter Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn man eine grofse Mange kohlensauren Alkali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, oder wenn die Substanz nur wenig Kieselsäure enthält (Thl. I, S. 761).

Die saure Flüssigkeit mit der Kieselsäure wird in einer Schale vollständig bis zur Trocknifs abgedampft; man wendet hierbei alle die Vorsichtsmaafsregeln an, welche oben S. 643 beim Eindampfen der Flüssigkeiten, die durch Zersetzung der Silicate durch Säuren erhalten werden, erörtert worden sind. Erst nachdem die Lösung längere Zeit heifs gewesen und die Chlorwasserstoffsäure durch das Eindampfen concentrirter geworden ist, kann man beurtheilen, ob die Zersetzung durch das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali hinlänglich bewirkt ist. Es dürfen dann beim Rühren sich keine harten Theilchen mehr zu erkennen geben.

Die eingetrocknete Masse wird grade so behandelt, wie dies S. 640 angegeben ist. Das Filtriren geht besonders dann langsam von Statten, wenn man eine nicht hinreichende Menge Wasser hinzugefügt hat, und wenn man die Kieselsäure sich nicht vollständig hat absetzen lassen. Man läfst hierauf die Kieselsäure vollkommen

Digitized by Google

trocknen, glüht sie dann vorsichtig, aber zuletzt sehr stark (S. 639) und bestimmt das Gewicht derselben. Dann prüft man sie auf eine Weise, wie weiter unten ausführlich angegeben ist, sie enthält häufig auch etwas Alkali.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 646 bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. War in dem Silicat Eisenoxydul enthalten, so ist dieses durch das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden. — Man mufs auch bei diesen Analysen nie unterlassen, die Flüssigkeit zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um sehr kleine Mengen von metallischen Oxyden als Schwefelmetalle abzuscheiden. — Wird aus der Lösung zuletzt die Magnesia durch phosphorsaures Natron abgeschieden, so enthält der Niederschlag etwas phosphorsaure Kali-Magnesia, und mufs defshalb nochmals in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und unter Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron wieder durch Ammoniak gefällt werden (S. 513).

Das Behandeln der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht, wie dies schon oben S. 639 erörtert worden ist, deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, einen Theil ihrer Säure verlieren, und dadurch zum Theil unlöslich in Wasser werden. Dies findet hier mehr statt, als bei den Analysen der durch Säuren leicht zersetzbaren Silicate. Denn aufser der Thonerde ist es besonders die Magnesia und das Eisenoxyd, welche durchs Eintrocknen in Wasser zum Theil unauflöslich werden, und die beiden letzteren finden sich in den durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten selten oder in kleiner Menge. Diese Oxyde müssen aber im trockenen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet werden, um sich nachher in hinzugesetztem Wasser aufzulösen, was nicht vollständig geschieht, wenn man gleich zur trockenen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer gemacht worden ist. Dadurch würde man, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist, was nicht stattfindet, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockene Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war. Hat man die Masse im Wasserbade abgedampft, so hat man nicht zu befürchten, dafs die Kieselsäure durch geringe Einmengungen von Eisenoxyd verunreinigt sei, etwas Thonerde ist sehr häufig noch darin enthalten; wohl aber, wenn das Eintrocknen zuletzt bei stärkerer Hitze geschah, in welchem Fall es bei eisenhaltigen Silicaten oft nicht

zu vermeiden ist, dafs man ungeachtet des Befeuchtens mit Chlorwasserstoffsäure eine röthliche Kieselsäure erhält.

Die Kieselsäure sieht vor dem Glühen etwas schmutzig aus, namentlich wenn während des Abdampfens etwas Staub in die Masse gekommen ist. Nach dem Glühen aber erscheint sie vollkommen weifs, wenn sie rein war.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Es sollen hier nur diejenigen Methoden angeführt werden, welche bei gehöriger Vorsicht am meisten genaue Resultate geben können. Man kann zu diesem Zwecke die Substanz nämlich entweder durch salpetersaure Baryterde oder kohlensaure Baryterde, durch Kalkerde mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Fluorammonium zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst salpetersaurer Baryterde. — Diese Art der Zersetzung war die erste, die man früher anwandte, um in den durch Säuren nicht oder schwer zersetzbaren Silicaten die feuerbeständigen Alkalien zu bestimmen. Sie rührt von Valentin Rose her. Die Anwendung derselben ist aber mit Schwierigkeiten verknüpft, besonders weil man einen Silbertiegel anwenden mufs und weil die Masse beim Erhitzen sich stark bläht.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst kohlensaurer Baryterde. — Diese Methode ist zuerst von Gehlen eingeführt worden. Man mufs hierbei die kieselsäurehaltige Substanz vorher aufserordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Alkali zersetzt werden soll. Die kohlensaure Baryterde darf nicht durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali aus der Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt worden sein, weil sie dann Alkali enthält. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden.

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde mufs aufserordentlich sorgfältig geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Alkali zersetzt, schon weil das kohlensaure Alkali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommneren Mengung, mit allen Theilen des Pulvers

Digitized by Google

in Berührung kommt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, wenn man auch die Hitze bis zum Weifsglühen verstärkt, sondern sie sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen. Was die Menge der anzuwendenden kohlensauren Baryterde betrifft, so darf man nicht zu viel nehmen, weil sich in diesem Fall bei der hohen Temperatur, welche durchaus zur Zersetzung nöthig ist, immer Alkali verflüchtigt. Nach Déville sind 0,8 Theile kohlensaure Baryterde genügend, um einen Theil eines Silicats zu zerlegen, das von der Zusammensetzung des Feldspaths ist, wenn man das Gemenge in einem kleinen Platintiegel längere Zeit der Hitze eines guten Gebläses aussetzt. Wenn man die Silicate mit einem Gemenge von 3 bis 4 Thln. kohlensaurer Baryterde und 2 Thln. Chlorbaryum erhitzt, so werden sie nach L. Smith bei viel niedrigerer Temperatur zersetzt, als durch kohlensaure Baryterde allein. Aber auch dieses Gemenge leistet lange nicht so viel, als ein Gemenge von kohlensaurer Kalkerde und Chlorammonium. Von der Zerlegung der Silicate durch dasselbe soll sogleich weiter unten die Rede sein. Was die weitere Behandlung der erhitzten Masse betrifft, so ist sie im Wesentlichen dieselbe, als bei Anwendung von kohlensaurer Kalkerde und Chlorammonium.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kalkerde. — Statt der kohlensauren Baryterde hat Déville die kohlensaure Kalkerde zur Zersetzung der Silicate vorgeschlagen, welche sich nicht leicht und nicht vollständig durch Säuren zersetzen lassen. In der That hat die Kalkerde wesentliche Vorzüge vor der Baryterde, so dafs man sich wohl künftig ihrer zu diesem Zwecke bedienen wird. Déville hat sich überzeugt, dafs wenn man ein Silicat durch eine nicht zu grofse Menge von kohlensaurer Kalkerde zersetzt, so dafs das Alkali des Silicats auch mit Kieselsäure verbunden bleibt, bei den höchsten Temperaturen, bei denen Platin zum Schmelzen gebracht wird, kein Alkali verflüchtigt wird, da man genau die Gewichtsmenge des angewandten Silicats mit der der Kalkerde von der angewandten kohlensauren Kalkerde erhält. Da diese schon ihre Kohlensäure verliert, bevor die Masse schmilzt, findet kein Spritzen durch entweichende Kohlensäure statt, und man kann die kleinsten Platintiegel zum Schmelzen des Gemenges anwenden.

Man wendet eine kohlensaure Kalkerde von der gröfsten Reinheit an. Déville schreibt vor, weifsen Marmor in Salpetersäure aufzulösen, die Lösung bis zur Trocknifs abzudampfen, den Rückstand in einer Platinschale so stark zu erhitzen, bis dafs etwas von der salpetersauren Kalkerde zersetzt ist, ihn dann mit Wasser zu kochen, die Lösung zu filtriren und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammoniak zu fällen. Es ist das besser, als aus Chlorcalcium kohlen-

Digitized by Google

saure Kalkerde zu fällen, weil bei einem geringen Chlorgehalt sich bei der hohen Temperatur Chloralkalien verflüchtigen könnten.

Nachdem das Silicat im Stahlmörser gepulvert, wird es durch sehr verdünnte Salpetersäure vom Eisen gereinigt (vergl. S. 641), und darauf, um seinen etwaigen Wassergehalt zu bestimmen, geglüht. Es wird darauf in einem gewogenen sehr kleinen Platintiegel (der nur 5 bis 6 Grm. zu wiegen braucht, wenn 2 bis 3 Grm. des Silicats zersetzt werden sollen) abgewogen. Man legt dann auf das Pulver die gehörige Menge der kohlensauren Kalkerde, erhitzt bei 200°, um die Feuchtigkeit zu vertreiben, und wägt. Man mengt darauf mit großer Sorgfalt das Ganze mit einem kleinen Platinspatel, erhitzt vermittelst einer Lampe bis zum Rothglühen, um die Kohlensäure von der Kalkerde zu verjagen, und schmilzt darauf das Gemenge vermittelst eines Gebläses. Die Masse muſs vollkommen gleichförmig geschmolzen sein, und dasselbe Gewicht haben, wie die gewogene Masse nach Abzug der Kohlensäure der kohlensauren Kalkerde. Zu dem Schmelzen gehört in vielen Fällen, z. B. bei Zerlegung von Feldspath, eine sehr starke Hitze. Enthält das Silicat Metalloxyde, welche sich durch Glühen und Schmelzen in ihrem Gewichte verändern, so ist diese Veränderung bei dem so sehr beschränkten Luftzutritt in dem kleinen Tiegel auſserordentlich gering, aber sie kann genau durch das Gewicht der geschmolzenen Masse nachgewiesen werden.

Nach dem Schmelzen wird die Masse aus dem Tiegel herausgebracht. Es ist dies indessen schwer zu bewirken, und gelingt nicht mit groſser Leichtigkeit, wenn man den Tiegel nach verschiedenen Richtungen biegt. Da die glasartige Masse des mit Kalkerde geschmolzenen Minerals schon in ganzen Stücken durch Säuren sich in Gelatine verwandelt, so könnte man den ganzen Tiegel in Salpetersäure legen. Es würde dann aber sehr lange Zeit erfordern, daſs die Säure bis ins Innere der geschmolzenen Masse dringt, und es würde die völlige Zersetzung häufig mehrere Tage erfordern.

Da es nicht möglich ist, die geschmolzene Masse ohne Verlust aus dem Tiegel herauszubringen und zu pulvern, so nimmt man eine gewogene Menge des Pulvers zur quantitativen Untersuchung. Die Masse ist in allen Theilen gleichförmig zusammengesetzt, wenn sie gehörig geschmolzen war. Das letztere ist aber durchaus nothwendig. Die Untersuchung des gebildeten Silicats führt Déville durch Eindampfen mit Salpetersäure auf die S. 649 beschriebene Weise aus.

Je gröſser die Menge der angewandten kohlensauren Kalkerde ist, eine desto gröſsere Hitze wird erfordert, um ein vollkommen gleichartiges Glas hervorzubringen. Déville nimmt zur Zersetzung von feldspathartigen Gebirgsarten oder von Porphyren auf einen Theil derselben nur 0,3 bis 0,4 Theile von kohlensaurer Kalkerde, zur Zer-

Digitized by Google

setzung der feldspathartigen Mineralien 0,4 Theile, zur Zersetzung von Silicaten, welche viel Thonerde enthalten, wie Cyanit, 0,5 bis 0,7 Theile (zur Zersetzung von Aluminaten und von Corund 0,8 bis 1,0 Theile).

Enthält das Silicat Kalkerde, so zieht man nach Bestimmung derselben in der untersuchten Masse die Menge der hinzugefügten Kalkerde ab.

Bei diesem Gange der Untersuchung hat man besonders mit zwei Unannehmlichkeiten zu kämpfen. Es ist schwer, auch durch Hülfe eines Gebläses eine solche Weifsglühhitze hervorzubringen, dafs die Masse zu einem vollkommen gleichförmigen Glase schmilzt, und dann ist ferner das Herausbringen der geschmolzenen Masse aus dem Platintiegel, ohne denselben zu stark zu beschädigen, ein unangenehmer Umstand.

Zerlegung der Silicate durch Erhitzen mit einem Gemenge von Chlorammonium und kohlensaurer Kalkerde. — Man vermeidet beide Nachtheile durch eine Modification des Verfahrens von Déville, welche von L. Smith angegeben worden ist. Nach dieser mengt man einen Theil des fein gepulverten Minerals mit 5 Th. kohlensaurer Kalkerde und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Th. reinen Chlorammoniums, und setzt das Gemenge einer Rothglühhitze in einem Platintiegel über einer Lampe aus. Das Gemenge schmilzt dabei nicht, sondern sintert nur zusammen, und bildet nach dem Erkalten einen zusammenhängenden Kuchen, welcher nur an den Rändern etwas mehr zusammengeschmolzen ist; es löst sich vom Boden des Tiegels sehr leicht vollkommen ab. Das Silicat ist dadurch aber vollkommen aufgeschlossen worden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs man den Tiegel nicht zu stark erhitzen darf, weil sich sonst Alkali verflüchtigt. Es findet dieses schon in merklichem Maafse statt, wenn man einen guten Bunsen'schen Brenner anwendet, und zwar um so mehr, je mehr Chlorammonium man genommen hat. Ferner ist durchaus nothwendig ein vorheriges feines Pulvern und gutes Mischen. Die Masse wird in einer Platinschale mit warmen Wasser aufgeweicht und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Wird das Ganze darauf abgedampft, so dauert es etwas lange, die grofse Menge von Chlorcalcium zur Trocknifs zu bringen (S. 643). Es gelingt aber vollkommen durch fleifsiges Zerkleinern der Klümpchen vermittelst eines Glasstabes.

Man scheidet darauf die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise ab, fällt Thonerde und Eisenoxyd auf die S. 647 angegebene Weise und darauf in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der Kalkerde durch reines (S. 647) oxalsaures Ammoniak. Bei der grofsen Menge der oxalsauren Kalkerde ist es durchaus nothwendig, diese nach

einigem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure wieder aufzulösen und nochmals unter Zusatz von oxalsaurem Ammoniak durch Ammoniak zu fällen. Wendet man zur Fällung kohlensaures Ammoniak an, so ist die kohlensaure Kalkerde um nichts reiner, dagegen bleibt mehr Kalkerde gelöst. Den Kalkerdegehalt des Minerals findet man auf die Weise, dafs man die Menge der zur Zersetzung angewandten kohlensauren Kalkerde nach dem Trocknen bei 200° genau wägt, und den Kalkerdegehalt derselben von der ganzen Menge der Kalkerde abzieht, welche man durch Zersetzung der oxalsauren Kalkerde erhalten hat. Auch kann man den Kalkerdegehalt des Silicats durch eine zweite Analyse bestimmen, bei welcher das Mineral durch kohlensaures Alkali zersetzt worden ist. — Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit dampft man ein, vertreibt die Ammoniaksalze fast vollständig, löst den Rückstand in wenig Chlorwasserstoffsäure auf, setzt Ammoniak in geringem Ueberschufs hinzu und etwas oxalsaures Ammoniak. Es entsteht dadurch häufig ein geringer Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Aus der filtrirten und durch Abdampfen eingeengten Lösung wird die Magnesia durch kohlensaures Ammoniak (S. 648) gefällt. Der jetzt beim Eindampfen bleibende Rückstand wird durch vorsichtiges Erhitzen von den Ammoniaksalzen vollständig befreit; durch weniges reines Wasser zieht man die Alkalien aus und bestimmt sie durch Eindampfen nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure als Chlormetalle.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs diese Art der Zerlegung der Silicate sehr genaue Resultate giebt. Man hat bei dieser Methode auch den Vortheil, die Alkalien als Chlormetalle und nicht als schwefelsaure Salze zu erhalten.

Smith hat die von ihm vorgeschlagene Methode nur angewandt, um aus der geglühten Masse durch Kochen mit Wasser die Alkalien als Chlormetalle auszuziehen, was übrigens nicht ganz leicht vollkommen zu bewirken ist. Er räth deshalb, den ungelösten Rückstand noch einmal mit Chlorammonium zu glühen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure zur Zersetzung der Silicate, welche Methode Berzelius vorgeschlagen hat, hat den grofsen Vortheil, dafs mit Ausnahme der Kieselsäure fast alle Bestandtheile der Substanz scharf bestimmt werden können, besonders die Alkalien, von welchen sich bei einem anderen Verfahren so leicht etwas verflüchtigt.

Die Fluorwasserstoffsäure, wie sie im Handel zu haben ist, enthält häufig Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, schweflichte Säure, arsenichte Säure, Bleioxyd, Natron, und zuweilen auch Thonerde und Kalkerde. Man mufs defshalb nie unterlassen, sie vor ihrer

Digitized by Google

Anwendung zu prüfen; wenn sie sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigt, so kann sie meistens angewendet werden, nur bei Gegenwart oxydirender Substanzen könnte vorhandene arsenichte Säure oxydirt und später nicht verflüchtigt werden. Nach vorsichtiger Destillation in einer Platinretorte enthält sie noch Kieselfluorwasserstoffsäure, schweflichte Säure und arsenichte Säure. Die reine Säure kann man sich bereiten durch Destillation von Kryolith mit Schwefelsäurehydrat in einer Platinretorte, oder in einer Bleiretorte nach dem Verfahren von Briegleb. Derselbe leitet das Fluorwasserstoffgas durch einen seitlichen Tubus in einen geräumigen Bleicylinder mit einem Deckel in Form eines aufrecht stehenden stumpfen Kegels, und läfst das Gas von Wasser, welches sich in einer auf dem Boden des Gefäfses stehenden Platinschale befindet, absorbiren. Ueberdestillirende wässrige unreine Fluorwasserstoffsäure gelangt nicht in die Platinschale, sondern sammelt sich auf dem Boden des Bleigefäfses an. Zur Ableitung der Luft mündet die Spitze des Deckels in ein kleines Bleirohr. Ist man gezwungen, namentlich zur Bestimmung der Alkalien eine unreine Säure zu verwenden, so bestimmt man in einer in einem kleinen Platintiegel gemessenen Menge der Säure den Natrongehalt durch Abdampfen nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und Untersuchung des geglühten Rückstandes. Den Natrongehalt erkennt man leicht an der nicht blofs aufblitzenden Gelbfärbung der Flamme beim Verdampfen eines Tropfens an einem Platindrath.

Es ist schon im ersten Theil dieses Werkes, S. 763, bemerkt worden, dafs die verschiedenen Silicate sich verschieden gegen Fluorwasserstoffsäure verhalten. Einige brausen mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure heftig auf, andere werden schwer dadurch zersetzt.

Die Silicate werden nach A. Mitscherlich leichter zerlegt durch ein Gemisch von 2 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 1 Theil Fluorwasserstoffsäure, als durch die letztere Säure allein. Man übergiefst nach A. Mitscherlich das fein gepulverte Mineral in einer Platinschale mit etwas Wasser, fügt dann Chlorwasserstoffsäure hinzu und das halbe Volumen Fluorwasserstoffsäure und erhitzt die Mischung bis nahe zum Kochen. Wenn nach einiger Zeit sich dadurch Alles gelöst hat, so setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, hinreichend um alle vorhandenen Basen in Schwefelsäure-Salze überzuführen und dampft ein. Sehr fein gepulverter Feldspath kann auf diese Weise zersetzt werden, Glimmer nur schwierig.

Schneller als durch Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure werden die Silicate meistens vollständig zersetzt durch Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure. Man übergiefst das Silicat in einer Platinschale mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, setzt Fluorwasserstoffsäure hinzu und erhitzt

unter Umrühren mit einem Platinspatel bis nahe zum Kochen. Mäfsig fein gepulverter Feldspath wird in einigen Minuten vollständig zersetzt, Glimmer in etwas längerer Zeit, einige Turmaline dagegen werden nur schwach angegriffen. Wenn nach einiger Zeit Schwefelsäuredämpfe sich verflüchtigen und man noch harte Körnchen in der Schale fühlt, so läfst man erkalten, setzt etwas Wasser hinzu, dann Fluorwasserstoffsäure und erhitzt nochmals. Enthielt das Mineral eingesprengten Quarz, so wird dieser nicht so schnell gelöst, die gröfsern Stückchen bleiben zurück und können später von der Lösung durch Filtriren getrennt und für sich untersucht werden. Kommt es nicht darauf an, den Quarz nachzuweisen, so braucht man nur vor dem Erhitzen das Silicat etwa 24 Stunden lang mit dem Gemische von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umrühren stehen zu lassen.

Nachdem das Silicat zersetzt ist, dampft man ein und erhitzt den Rückstand, um die überschüssige Schwefelsäure zu vertreiben. Wurde das Silicat durch Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt, so ist die Menge der zu verjagenden Schwefelsäure nur gering, im andern Falle aber bedeutender. Man mufs ja nicht unterlassen, die freie Schwefelsäure zu verjagen, weil sonst später bei der Bestimmung der Alkalien die entsprechende Menge schwefelsaures Ammoniak zu verflüchtigen ist, was mit grofsen Unannehmlichkeiten verbunden ist. Wenn man die Platinschale auf ein Drathnetz stellt und die Flamme eines Bunsen'schen Brenners vorher durch ein anderes Drathnetz schlagen läfst, so verdampft die Schwefelsäure, nachdem einmal das Wasser entfernt ist, ganz ruhig, ohne dafs der Rückstand zu stark erhitzt wird. Ein Glühen des Rückstandes mufs man vermeiden, weil dadurch einige Basen Schwefelsäure verlieren und dann nur schwer in Chlorwasserstoffsäure löslich sind.

Wenn das Entweichen von Schwefelsäuredämpfen aufgehört hat, so läfst man erkalten, erwärmt den Rückstand mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure und erhitzt darauf nach Zusatz einer reichlichen Menge von Wasser bis nahe zum Kochen. Nach kürzerer oder längerer Zeit löst sich dadurch Alles vollständig auf. Bei Gegenwart von viel Kalkerde mufs man etwas mehr Chlorwasserstoffsäure und mehr Wasser anwenden, und bei Gegenwart von viel Eisenoxyd oft etwas länger erwärmen. Bleibt ein Rückstand, so kann dieser aus schwefelsaurer Baryterde (A. Mitscherlich hat in mehreren Feldspäthen Baryterde aufgefunden), aus Quarz oder aus einem schwerer zersetzbaren Silicat bestehen, was man meistens aus dem Ansehen beurtheilen kann. — Der ausgewaschene Rückstand wird geglüht und gewogen. Durch gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure kann schwefelsaurer Baryt leicht aufgelöst werden. Quarzstückchen

Digitized by Google

lösen sich bei längerem Stehen in Fluorwasserstoffsäure auf, welche Lösung auf einem Wasserbade ohne Rückstand verdampft. Schwerer zersetzbare Silicate können nach feinem Pulvern durch Erhitzen mit Fluorammonium zersetzt werden.

Die filtrirte schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden aus einander gesetzt worden ist. Man mufs zuerst durch Schwefelwasserstoffwasser die etwa vorhandenen kleinen Mengen von aufgelösten Metalloxyden als Schwefelmetalle fällen, und das etwa vorhanden gewesene Eisenoxyd, das zu Oxydul reducirt worden ist, wieder in Oxyd verwandeln. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig bestimmt werden. Die Menge des Alkali's kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau gefunden werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali abgetrieben werden mufs, nur gering sein kann.

Die Zersetzung der meisten Silicate durch Fluorwasserstoff läfst sich auch so ausführen, dafs man das sehr feine Pulver des Silicats in einer Platinschale mit etwas verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, in ein gröfseres Bleigefäfs stellt, auf dessen Boden eine gröfsere Menge Flufsspath mit concentrirter Schwefelsäure angerührt ist, und dann das Gefäfs mit einem Bleideckel schliefst (Brunner). Läfst man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist erst nach mehreren Tagen die Zersetzung beendet, erwärmt man es gelinde und rührt während der Zeit das Silicat mit einem Platindrath um, was aber eine unangenehme Operation ist, so kann das Silicat nach einigen Stunden zersetzt sein. Nach Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure verfährt man auf die oben beschriebene Weise.

Da nun die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure viele Vorzüge vor anderen Methoden hat, so pflegt man oft durch diese Säure auch Silicate, welche keine feuerbeständigen Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, zu zerlegen. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung vermittelst kohlensauren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zerlegung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorammoniums. — Die Anwendung des Fluorammoniums zur Zerlegung der Silicate empfiehlt sich dadurch, dafs man es aus einer nicht ganz reinen Fluorwasserstoffsäure bereiten kann und

dafs man durch dasselbe einige Silicate zerlegen kann, welche der Fluorwasserstoffsäure mehr widerstehen, wie z. B. den Zircon.

Auch aus einer unreinen Fluorwasserstoffsäure, wenn sie nur kein Alkali enthält, kann man sich ein reines Fluorammonium auf folgende Weise bereiten. Man neutralisirt die Säure in einer Platinschale nahezu mit Ammoniak, fällt durch Schwefelwasserstoffwasser Blei und Arsen, filtrirt durch einen Silbertrichter in eine Platinschale, und übersättigt die Lösung mit Ammoniak unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser. Es scheidet sich gewöhnlich eine beträchtliche Menge Kieselsäure ab, zuweilen mit etwas Schwefeleisen und Kalk. Die nach längerem Absetzen filtrirte Lösung dampft man in einer Platinschale auf einem Wasserbade ein, unter fleifsigem Umrühren mit einem Platinspatel, wenn die Masse anfängt, Salz auszuscheiden, und trocknet den Rückstand, indem man die sich bildenden Klümpchen sorgfältig zerdrückt, vollständig ein. Der Rückstand ist wesentlich Fluorwasserstoff — Fluorammonium und mufs in Gefäfsen von Silber oder Guttapercha oder in mit Paraffin ausgekleideten Glasflaschen aufbewahrt werden, da er Glas oder Porcellan energisch angreift. Es mufs sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

Man mengt das feine Pulver des Silicats mit der siebenfachen Menge von Fluorammonium in einer Platinschale, erwärmt auf einem Wasserbade und fügt sehr wenig Wasser hinzu, so dafs sich das Ganze, während es warm ist, zu einem Brei anrühren läfst. Wenn dann bei weiterem Erwärmen nach einiger Zeit die Masse unter Umrühren trocken geworden ist, erhöht man die Temperatur bis zur dunkelsten Rothglühhitze, und erhitzt so lange, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt, und die überschüssige Schwefelsäure abgedampft. Lösen sich die schwefelsauren Salze mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Wasser auf, und bleibt ein geringer unzersetzter Rückstand, so kann dieser durch eine erneute Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt werden.

Zur Verflüchtigung des Fluorammoniums und des Fluorkiesels braucht man nur eine schwache Rothglühhitze anzuwenden. Es ist nicht rathsam, stärker zu erhitzen, denn wenn im Silicate Thonerde enthalten ist, so bildet sich durch starkes Glühen ein Fluoraluminium, das durch concentrirte Schwefelsäure schwierig zu zersetzen ist.

Die Menge des Fluorammoniums, welche zur Zerlegung der Silicate nothwendig ist, richtet sich nach der Menge der Kieselsäure in denselben. Wenn bei der Zerlegung des Silicats ein unlöslicher Rückstand bleibt, so rührt dies fast immer nur davon her, dafs nicht die genügende Menge von Fluorammonium angewandt wurde. Die nicht

Digitized by Google

ganz vollständige Zersetzung des Silicats kann auch noch darin ihren Grund haben, dafs wenn man das Gemenge des Silicats mit Fluorammonium mit zu viel Wasser befeuchtet und ohne hinreichend umzurühren bis zur Trocknifs abdampft, das Silicat sich aus der geschmolzenen Masse zu Boden senkt, und der Einwirkung des Fluorammoniums entgeht. Ein sehr vorsichtiger Zusatz von Wasser und Umrühren mit einem Platinspatel ist daher nothwendig. In seltenen Fällen kann ein Rückstand, aus schwefelsaurer Baryterde bestehend, nach der Zersetzung mit Schwefelsäure bleiben.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kali- oder Natronhydrats bei Weifsglühhitze. — Es mufs nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Alkali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen meist durch eine sehr grofse Härte aus, obgleich man nicht annehmen kann, dafs die gröfsere oder geringere Härte eines Silicats mit der schwereren und leichteren Zersetzbarkeit desselben durch Säuren und durch kohlensaure Alkalien bei erhöhter Temperatur zusammenhängt.

Bei Anwendung von reinem Kalihydrat mufs man einen Silbertiegel gebrauchen und zuletzt so stark erhitzen, wie es dieser nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, die geglühte Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber. Man verfährt daher besser nach Berzelius auf folgende Weise. Das erhitzte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichts an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man läfst ihn dann erkalten, legt in die Vertiefung etwas Kalihydrat oder Natronhydrat und erhitzt den Tiegel wiederum langsam; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmälig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu spritzen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, dafs der Tiegel weifs glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zersetzt worden wäre.

Es ist nicht zu läugnen, dafs durch die Hydrate der Alkalien die schwer zersetzbaren Silicate leichter zersetzt werden als durch kohlensaure Alkalien. Man hat sich indessen jetzt ziemlich allgemein überzeugt, dafs fast alle Silicate, von denen man früher glaubte, dafs sie der vollständigen Zersetzung vermittelst der kohlensauren Alkalien

Digitized by Google

widerstehen, wie z. B. Zircon, Cyanit, Staurolith, Andalusit, Sillimanit u. s. w., doch durch dieselben zerlegt werden können, wenn sie äufserst fein geschlämmt angewandt werden und wenn die Zersetzung durch eine sehr bedeutende, etwas lange anhaltende Hitze, die allenfalls bis zur anfangenden Weifsgluth gesteigert werden kann, unterstützt wird. Da man bei Anwendung der kohlensauren Alkalien den grofsen Vortheil hat, dafs ein Platintiegel angewandt werden kann, so wird gewifs jeder, der die Unannehmlichkeiten kennt, welche die Anwendung des Silbertiegels mit sich bringt, immer den Gebrauch der kohlensauren Alkalien vorziehen, und nur im äufsersten Nothfall zum Gebrauch des Silbertiegels schreiten.

Solche Silicate, welche sich schwer durch Schmelzen vermittelst kohlensaurer Alkalien zersetzen lassen, widerstehen gewöhnlich auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure. Um in denselben die Alkalien zu bestimmen, kann man mit Vortheil das Fluorammonium anwenden, oder auch die Methoden von Déville und von L. Smith.

Zersetzung der Silicate durch Erhitzen mit Säuren in einem zugeschmolzenen Rohr. — Bei diesem von A. Mitscherlich herrührenden Verfahren kann man die Säuren auf das Silicat einwirken lassen bei einer Temperatur, die bedeutend höher ist als der Siedepunkt der Säure. Es werden dann Silicate zersetzt, welche beim Kochpunkt der Säure nur wenig angegriffen werden. Man kann aber während des Erhitzens das Gemenge nicht rühren oder schütteln, und es ist hauptsächlich defshalb durchaus nothwendig, die Substanz vorher sehr fein zu pulvern. — Eine gereinigte, trockene Glasröhre aus sehr schwer schmelzbarem Glase von etwa 18^{mm} äufserm Durchmesser, wie sie zu Verbrennungen benutzt werden, schmilzt man an einem Ende zu, indem man das Glas möglichst stark erhitzt und langsam auszieht, so dafs sich die Wände durch Zusammenziehen des Glases so viel verdicken, als sie durch das Ausziehen selbst dünner werden. Das zugeschmolzene Ende erhitzt man dann noch so weit, dafs sich die etwa noch darin befindliche feine Vertiefung ganz zuzieht, weil sich sonst später darin etwas gepulvertes Silicat festsetzen kann. Etwa 300^{mm} weit vom zugeschmolzenen Ende erhitzt man die Röhre sehr stark, so dafs sich das Glas zusammenzieht, und läfst unter gleichzeitigem schwachem Ausziehen sich das Innere der Röhre an dieser Stelle bis auf etwa 4^{mm} Durchmesser verengern. Ungefähr 80^{mm} oberhalb der verengten Stelle wird die Röhre abgesprengt. In diese Röhre bringt man aus einem gewogenen Glasröhrchen die Substanz, und wägt das Röhrchen zurück; dann läfst man durch einen unten zu einer dünnen Röhre ausgezogenen Trichter zuerst etwa 1 CC. reines Wasser, weil sich sonst das Silicat zuweilen unten in der Röhre festsetzt, und darauf die zur Zersetzung bestimmte Säure einfliefsen,

Digitized by Google

so dafs die Röhre zu etwa zwei Drittel gefüllt wird. Um nun die Röhre zu schliefsen, erwärmt man den ganzen leeren Theil derselben gelinde, um ein späteres Aufblasen zu verhüten, und erhitzt dann die verengte Stelle in einer kleinen Flamme sehr stark, bis unter geringem Ausziehen die Oeffnung vollständig zugeschmolzen ist, worauf man das obere Ende abzieht. Gleich nach dem Erkalten wird die Röhre heftig geschüttelt, um das Silicat in der Säure zu vertheilen. Bemerkt man, dafs das Silicat durch die zugesetzte Säure Kohlensäure entwickelt, so erwärmt man das Rohr vor dem Zuschmelzen einige Zeit in einem Wasserbade. Zur Zersetzung der Silicate kann man zwar Chlorwasserstoffsäure nehmen und dann einige Stunden auf 180° bis 200° CC. erhitzen, es werden hierbei aber häufig die Röhren zersprengt. Dies hat man weit weniger zu befürchten, wenn man ein Gemisch von 3 Volumen Schwefelsäurehydrat und 2 Volumen Wasser anwendet und dann einige Stunden auf 240° bis 270° CC. erhitzt.

Zum Erhitzen zugeschmolzener Glasröhren kann man sich eines cylinderförmigen, etwa 400^{mm} langen, 130^{mm} breiten und 110^{mm} hohen Luftbades aus starkem Eisenblech und mit eisernen Füfsen versehen bedienen, durch welches, horizontal und parallel mit der Axe, zwei oder drei eiserne Röhren (Gasleitungsröhren) von etwa 27^{mm} innerm Durchmesser hindurch gehen und aus den Grundflächen des Cylinders, in welchen sie eingelöthet sind, zu beiden Seiten ein Stück hervorragen. Beim Gebrauch werden die Mündungen dieser Röhren mit Stöpseln lose verschlossen. In der Mitte der oberen Fläche hat das Luftbad einen Tubus, durch welchen ein Thermometer eingesetzt wird. Vergleicht man ein Mal den Gang dieses Thermometers mit dem eines zweiten, welches sich in der Axe einer der Röhren befindet, so kann man später die Temperatur in den Röhren mit hinlänglicher Genauigkeit aus der Angabe des erstern Thermometers erfahren. Drei gute Bunsen'sche Brenner, gleichmäfsig unter dem Luftbade vertheilt, reichen hin, die Temperatur bis 300° zu erhöhen. Explodirt in einem solchen Luftbade eine Glasröhre, so werden die Stöpsel abgeworfen und Glas und Säuren zu beiden Seiten herausgeschleudert. Man hat nur nöthig, an jedem Ende des Luftbades eine kleine hölzerne Kiste, die offene Seite dem Luftbade zugewendet, aufzustellen, um mit Ruhe einer Explosion entgegensehn zu können.

Diese Methode zur Zersetzung ist sehr geeignet, wenn Eisenoxydul in den Silicaten maafsanalytisch bestimmt werden soll. Ist das nicht der Fall, so wählt man meistens zweckmäfsiger eine andere Methode, weil es schwierig ist, die Kieselsäure ganz rein zu erhalten und weil auch Kaliglas von den Säuren angegriffen werden kann. Leichter schmelzbares Natronglas darf man übrigens nicht anwenden,

Digitized by Google

weil dasselbe angegriffen, und weit häufiger, auch wenn es sehr dickwandig ist, zersprengt wird.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst des sauren schwefelsauren Kalis. — Durch das Schmelzen der Silicate mit saurem schwefelsaurem Kali auf die S. 53 angegebene Weise können allerdings sehr viele Silicate unter Ausscheidung von Kieselsäure zerlegt werden, aber doch vorzüglich nur die, welche auch durch Säuren aufgeschlossen werden können. So z. B. werden der Feldspath und die ihm ähnlichen Mineralien nur zu einem sehr geringen Theil zersetzt. So vortheilhaft daher das erwähnte Salz zur Untersuchung der auf andere Weise so schwer zu zersetzenden Aluminate angewandt werden kann, so wenig kann es zur Analyse der Silicate benutzt werden, die der Einwirkung der Säuren widerstehen. Es tritt nun noch der Umstand hinzu, dafs wenn man nach Behandlung des mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Silicats mit Wasser die ungelöste Kieselsäure abscheidet, dieselbe nicht gut rein erhalten werden kann. Sie beträgt, auch langem Auswaschen, dem Gewichte nach bedeutend mehr, als sie betragen sollte, und giebt vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda in der inneren Flamme behandelt, gewöhnlich eine rothe Perle (Th. I, S. 17).

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so mufs man nicht versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies mufs besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Silicate, welche man durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt hat, und bei welchen die Kieselsäure sich als Pulver und nicht im gelatinösen Zustande abscheidet. Auch bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche sich etwas schwer durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzen lassen, mufs besonders die fernere Prüfung der Kieselsäure nicht unterlassen werden.

Die Gegenwart vieler anderer Stoffe, aber nicht der von Thonerde und Alkali kann man in der Kieselsäure dadurch entdecken, dafs man eine kleine Menge derselben mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmelzt. Erhält man ein klares farbloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von anderen Stoffen (Th. I, S. 41).

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen lassen, und bei denen die Kieselsäure sich gallertartig abscheidet, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Aber in den anderen oben angeführten Fällen mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann

Digitized by Google

nämlich dann noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben.

Gewisse kieselsäurehaltige Verbindungen, die sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure enthalten, so dafs der Sauerstoffgehalt der ersteren mehr beträgt als der der letzteren, lassen sich zwar durch Schmelzen mit kohsensaurem Alkali zerlegen, aber scheidet man die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise ab, so enthält sie oft noch ziemlich bedeutende Mengen von Thonerde und von Eisenoxyd. Dies ist namentlich der Fall bei der Kieselsäure, die aus dem Cyanit, Staurolith und Andalusit abgeschieden worden ist, wo der Thonerdegehalt oft bedeutend mehr als ein Procent beträgt. Bei der Untersuchung dieser viel Thonerde enthaltenden Mineralien mufs man nie unterlassen, die erhaltene Kieselsäure weiter zu untersuchen.

Die sicherste und einfachste Methode, sich von der Reinheit der Kieselsäure zu überzeugen und nöthigenfalls die darin vorhandenen Substanzen zu bestimmen, ist die, sie in dem Platintiegel durch Fluorwasserstoffsäure, welche sich ohne Rückstand auf einem Wasserbade verflüchtigen mufs, aufzulösen und die Lösung abzudampfen. Man befeuchtet die Kieselsäure zuerst mit etwas Wasser, setzt dann Fluorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt den Boden des bedeckten Tiegels. Nach kurzer Zeit hat sich meistens Alles aufgelöst, ist das nicht der Fall, so fügt man noch etwas Fluorwasserstoffsäure hinzu und setzt das Erwärmen fort. Dann entfernt man den Deckel und dampft auf einem Wasserbade ein. War die Kieselsäure rein, so bleibt kein Rückstand. Sehr häufig ist das aber nicht der Fall; man befeuchtet dann den Rückstand, falls sich vorher Alles in der Fluorwasserstoffsäure aufgelöst hatte, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erhitzt ganz gelinde zur Vertreibung der freien Schwefelsäure. War in der Fluorwasserstoffsäure Etwas ungelöst geblieben, so erhitzt man den Rückstand mit einer geringen Menge eines Gemisches aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure und verjagt dann ebenfalls die überschüssige Schwefelsäure. Die zurückgebliebenen Schwefelsäure-Salze werden auf S. 661 angegebene Weise behandelt. Beträgt die Menge derselben nur wenige Milligramme, so kann man sie auch im Tiegel bis zum Rothglühen erhitzen, wägen, mit Wasser einige Zeit stehen lassen, dasselbe vorsichtig abgiefsen und den Rückstand wieder wägen. Derselbe ist meistens Thonerde, während in dem abgegossenen Wasser häufig etwas Kalkerde und Alkali enthalten ist. — Wenn die zu un-

Digitized by Google

tersuchende Kieselsäure Quarz enthält, so läfst man die Fluorwasserstoffsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken (S. 661).

Kann man zur Untersuchung der Kieselsäure nicht Fluorwasserstoffsäure anwenden, so kocht man dieselbe einige Zeit in einer geräumigen Platin- oder auch Porcellanschale mit einer gröfseren Menge einer Auflösung von reinem kohlensaurem Natron. Kohlensaures Kali ist weniger leicht rein zu erhalten. Ist die Kieselsäure vollkommen rein, so löst sie sich vollständig auf, enthält sie aber auch nur geringe Mengen von fremden Substanzen, so bleibt ein Theil ungelöst. Man filtrirt dann die kochend heifse Lösung, ohne sie erkalten zu lassen, weil beim Erkalten sich ein Theil der Kieselsäure wieder ausscheiden kann, besonders, wenn man nicht viel kohlensaures Natron angewendet hat. Der Rückstand wird ein Mal mit einer kochend heifsen Lösung von kohlensaurem Natron und darauf mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Man zersetzt dann denselben durch Glühen mit einem Gemenge einer genau gewogenen Menge von reiner kohlensaurer Kalkerde und Chlorammonium (S. 658) und kann dann alle Bestandtheile desselben bestimmen. — Die in dem kohlensauren Natron aufgelöste Kieselsäure kann auf die gewöhnliche Weise abgeschieden werden (S. 640).

Wird reine Kieselsäure mit einer gröfsern Menge von kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, so löst sich die geschmolzene Masse in Wasser vollständig auf, was nicht der Fall ist bei Gegenwart von Eisenoxyd, Kalkerde oder Magnesia. Thonerde kann aber in einer solchen klaren Lösung vorhanden sein. Nach der Abscheidung der Kieselsäure durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen kann dann die Thonerde durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen und durch Ammoniak gefällt werden.

Früher war man allgemein der Meinung, dafs, wenn ein Silicat durch Chlorwasserstoffsäure, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder durch Fluorwasserstoffsäure nicht ganz vollständig zersetzt worden ist, das, was unzersetzt bleibt, von der angewandten kieselsäurehaltigen Verbindung in der Zusammensetzung nicht verschieden sei. Die unvollständige Zersetzung hätte also entweder nur davon herrühren können, dafs einige Theile der gepulverten Verbindung feiner, andere minder fein angewandt worden waren, oder auch davon, dafs durch ein zu wenig anhaltendes Umrühren während der Zersetzung durch eine Säure die ausgeschiedene Kieselsäure einige Theile des unzersetzten Silicats umhüllt, und dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt hat. Man glaubte also nicht, dafs durch Reagentien einige Bestandtheile des Silicats vorzugsweise aufgelöst werden, und andere leichter ungelöst zurückbleiben können.

Digitized by Google

Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, dafs dies bisweilen, aber nicht immer der Fall ist. Allerdings können die Rückstände, welche bei der Behandlung der Kieselsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ungelöst zurückbleiben, oft aus unzersetztem Mineralpulver bestehen, häufiger aber bestehen sie vorzugsweise aus Kieselsäure, verbunden mit einer sehr geringen Menge von Basen, und mit diesen eine sehr saure Verbindung bildend.

Von letzterer Art sind namentlich die Rückstände nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron von der Kieselsäure, welche sich bei der Zersetzung der Silicate gallertartig abgeschieden hat, sowohl wenn das Silicat unmittelbar durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, als auch wenn dasselbe mit kohlensaurem Alkali behandelt und die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt wurde. In letzterem Falle ist die Menge des unlöslichen Rückstandes sehr unbedeutend, und nur dann bedeutender, wenn das Abdampfen der kieselsäurehaltigen Flüssigkeit zuletzt nicht im Wasserbade, sondern über freiem Feuer geschah.

Da der unlösliche Rückstand, wenn man unbedeutende Mengen erhalten hat, im Durchschnitt mehr als 90, oft 96 bis 97 Procent Kieselsäure enthält (das Uebrige besteht gewöhnlich aus Thonerde und Kalkerde), so begeht man keinen sehr bedeutenden Fehler, wenn man das Ganze als Kieselsäure betrachtet. Man begeht wenigstens durch diese Betrachtungsweise einen ungleich minder bedeutenden Fehler, als wenn man den Rückstand für unzersetztes Mineralpulver hält.

Anders verhält es sich mit den in kohlensaurem Natron unlöslichen Rückständen, wenn die Kieselsäure aus Silicaten nicht in gallertartigem, sondern in pulverförmigem Zustand abgeschieden worden ist. Die Menge derselben kann oft bedeutend sein. Auch sie können zwar bisweilen aus unzersetztem Mineral bestehen, öfters indessen ist dies nicht der Fall; sie enthalten dann zwar die Bestandtheile des zur Analyse angewandten Silicats, aber in einem ganz anderen Verhältnisse. Sind daher diese Rückstände dem Gewichte nach einigermaafsen bedeutend, betragen sie z. B. mehrere Centigramme oder gar Decigramme, wenn einige Gramme des Silicats zur Untersuchung angewandt worden waren, so schmelzt man am zweckmäfsigsten eine neue Menge des Silicats unmittelbar mit kohlensaurem Alkali, wodurch eine vollständige Zersetzung bewirkt wird.

Wenige Silicate geben so bedeutende, in kohlensaurer Natronlösung unlösliche Rückstände, wie die Silicate, welche Titansäure enthalten. Es wird weiter unten bei der Trennung der Kieselsäure von der Titansäure von diesen die Rede sein.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läfst sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht

bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes, S. 759, angeführt worden, dafs in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul und ein Alkali. Da diese sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die in künstlich dargestellten kieselsauren Verbindungen enthaltene Base in Chlorwasserstoffsäure nicht oder nur sehr schwer auf, wie Silberoxyd oder Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, müssen besondere Methoden angewendet und Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, von denen hier noch geredet werden soll.

Bestimmung des Wassers und anderer flüchtiger Substanzen in kieselsauren Verbindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen enthalten Wasser. Die meisten derselben, welche man gewöhnlich Zeolithe nennt, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, und die Kieselsäure wird aus ihnen im gallertartigen Zustand ausgeschieden. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung in vielen Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; in anderen Fällen wird sie zwar noch durch Chlorwasserstoffsäure, aber schwierig zersetzt, die Kieselsäure wird aber dann nicht in gallertartigem, sondern in pulverförmigem Zustande abgeschieden. Es ist in solchem Falle am besten, die weitere Analyse mit einer anderen Menge der Substanz anzustellen. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz (etwa ein bis zwei Gramme), dafs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so mufs die Verbindung nach der Bestimmung des Wassers mit kohlensaurem Alkali oder durch Fluorammonium aufgeschlossen werden. Es ist übrigens schon oben, S. 642, angeführt worden, welche Vorsichtsmaafsregeln bei der Bestimmung des Wassergehalts angewandt werden müssen.

Einige Silicate, die sich schwer oder gar nicht durch Säuren zersetzen lassen, enthalten Wasser, das oft erst bei einer höheren Temperatur entweicht, als das Wasser in den durch Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

leicht zersetzbaren kieselsäurehaltigen Substanzen. Es ist dies z. B. bei dem Chlorit und den meisten Glimmerarten der Fall. Letztere enthalten neben Wasser zugleich meistentheils noch gröfsere oder geringere Mengen von Fluor, das beim Glühen als Fluorkiesel entweicht, und mit dem Wasser Kieselfluorwasserstoffsäure bildet. Von der Bestimmung des Wassergehaltes in den Glimmerarten wird weiter unten bei der Trennung der Kieselsäure vom Fluor die Rede sein.

Durch vielfältige Untersuchungen von Damour, Scheerer, Escher, Rammelsberg und Magnus hat sich erwiesen, dafs mehrere in der Natur vorkommende Silicate Wasser enthalten, das erst bei den höchsten Temperaturen ausgetrieben werden kann. Diese Silicate sind der Euclas, Smaragd, der Vesuvian, der Epidot, mehrere Arten von Talk, Nephroit und andere. Mehrere derselben behalten den Wassergehalt selbst bei einer Temperatur, bei welcher das Silber schmilzt. Man kann daher das hygroscopische Wasser aus diesen Mineralien leicht entfernen, indem man sie nicht nur einer Temperatur von 100^0 aussetzt, sondern selbst bis zum dunklen Rothglühen erhitzt

Es ist indessen immer anzurathen, die Menge des erst bei hoher Temperatur entweichenden Wassers nicht durch den Gewichtsverlust allein zu bestimmen, sondern dasselbe auch aufzufangen und zu wägen, da beim Glühen auch andere Substanzen, z. B. Kohlensäure oder Sauerstoff (aus Eisenoxyd) ausgetrieben werden können. Es ist hierbei Alles zu beachten, was in einem spätern Artikel bei der Bestimmung des Wassers angeführt ist. Man legt eine längere gut glasirte Porcellanröhre in einen guten Windofen, verschliefst die beiden Enden, welche wenigstens 150^{mm} weit aus dem Ofen hervorragen, mit guten, nur wenig konischen, einfach durchbohrten Kautschuckstöpseln, leitet trockne kohlensäurefreie Luft hindurch und erwärmt die Röhre, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Nach dem Erkalten schiebt man von hinten das Platinschiffchen mit der Substanz ein gegen den Luftstrom, bis in die Mitte des Ofens, setzt den Stöpsel wieder ein und schiebt durch diesen das vordere mit einer leeren reinen Kugel versehene Ende einer gewogenen Chlorcalciumröhre ein. Weil später bei der hohen Temperatur das Schiffchen an der Glasur fast schmelzen könnte, legt man vor dem Einschieben um dasselbe am vorderen und hinteren Ende einen Ring aus nicht zu dünnem Platindraht, so dafs sich das Schiffchen, wenn die Ringe festgehalten werden, mit geringer Gewalt aus denselben herausziehen läfst. Statt der glasirten Porcellanröhre darf man nicht eine unglasirte Röhre oder eine Platinröhre anwenden, weil dieselben bei hoher Temperatur Wasserstoffgas durchlassen. — Die Chlorcalciumröhre kann man noch mit einem gewogenen Kaliapparat verbinden, um etwa entweichende Kohlensäure zu bestimmen,

Digitized by Google

und um diese auch sichtbar zu machen, füllt man die ersten beiden Kugeln eines Absorptionsapparats, der später bei der Bestimmung der Kohlensäure beschrieben ist, mit Kalkwasser und nur die letzte mit Kalihydrat.

Während des nun beginnenden Erhitzens verlangsamt man, besonders wenn es sich nur um geringe Mengen Wasser handelt, den Luftstrom. Bei der Untersuchung des Idocrases erhielt Magnus erst Wasser, als das Feuer des Windofens durch ein gröfseres Gebläse angefacht wurde. Sorgt man dafür, dafs die leere Kugel des Chlorcalciumrohrs kalt bleibt, so condensirt sich bei langsamem Luftstrom das meiste Wasser in derselben, und man kann später nach dem Wägen leicht etwas auf ein Uhrglas bringen, oder auch die Kugel zerschlagen und dann das Wasser prüfen. Um sicher zu sein, dafs das Wasser und auch die Kohlensäure aus dem Minerale herrühren, ist es zweckmäfsig, denselben Versuch mit einem leeren Platinschiffchen auf möglichst gleiche Weise zu wiederholen.

Enthält ein Silicat neben Wasser organische Substanzen, so kann man auf die angegebene Weise nur den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff feststellen, und, falls die Gewichtsänderung des Silicats nur durch das Entweichen des Wassers und der organischen Substanz hervorgebracht ist, auch den Sauerstoffgehalt des Wassers und der organischen Substanz. Zur Berechnung des Wassers wäre es noch erforderlich, den Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt der organischen Substanz zu kennen. Enthält das Silicat auch Stickstoff, wie dies z. B. beim Pechstein der Fall ist, der beim Erhitzen ammoniakalisches Wasser giebt, so ist auch eine Stickstoffbestimmung nöthig. Wenn die Menge der organischen Substanz bedeutend ist, so mufs man die fein gepulverte Substanz in Sauerstoffgas glühen, wie dies später bei der Analyse organischer Substanzen beschrieben ist. Im Falle übrigens das chemisch gebundene Wasser erst bei sehr hoher Temperatur entweicht, so wird man durch vorheriges Erhitzen des gepulverten Silicats in Sauerstoffgas bei Rothglühhitze die organische Substanz für sich bestimmen können.

Erhitzt man den edlen Smaragd in Wasserstoffgas oder Stickstoffgas, so giebt er nach Lewy Wasser aber keine Kohlensäure, dagegen beim Weifsglühen in Sauerstoffgas Wasser und Kohlensäure. Die schöne grüne Farbe scheinen die Smaragde einem Kohlenwasserstoff zu verdanken und nicht Chromoxyd, das darin in aufserordentlich kleiner Menge enthalten sein kann.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Mehrere Silicate enthalten Chlor. Die meisten, in denen man bis jetzt Chlor gefunden hat, lassen sich durch verdünnte Säuren leicht zersetzen, ja einige von ihnen lösen sich sogar gänzlich bei gewöhn-

Digitized by Google

licher Temperatur in der zur Zersetzung angewandten Säure auf, und diese Auflösung läfst sich sogleich leicht filtriren.

Die Bestimmung des Chlors in den durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten kann auf die S. 606 angegebene Weise durch Destillation mit Schwefelsäure ausgeführt werden. In einer andern Portion des Silicats bestimmt man die übrigen Bestandtheile auf die gewöhnliche Weise. Man kann auch die Silicate in einer Platinschale in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auflösen, und aus der klaren Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber abscheiden. Zum Filtriren kann man einen mit Paraffin überzogenen Glastrichter anwenden.

Nach einem anderen Verfahren löst man die Mineralien, welche in Säuren sich gänzlich auflösen lassen (Th. I, S. 759), in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bei gewöhnlicher Temperatur auf. Würde man dazu eine concentrirtere Säure anwenden, so würde sich vielleicht die Kieselsäure gallertartig ausscheiden. Man kann dann zu der mit Wasser verdünnten Auflösung sogleich eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügen, wodurch alles Chlor als Chlorsilber gefällt wird. Man läfst dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzen, was bei dem Ueberschusse der Silberoxydauflösung sehr gut angeht, befördert aber das Absetzen dadurch, dafs man gut umrührt. Das Chlorsilber wird filtrirt, und auf gewöhnliche Weise bestimmt. Man mufs nun unmittelbar aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Silberoxyd durch verdünnte, nicht concentrirte Chlorwasserstoffsäure entfernen. Da man das Absetzen dieses Chlorsilbers nicht durch Erhitzen befördern darf, und das Filtriren nach nicht zu langer Zeit vor sich gehen mufs, so geht die Flüssigkeit oft etwas milchicht durchs Filtrum, aber durch wiederholtes Aufgiefsen gelingt es doch, sie zu klären, die Lösung wird darauf abgedampft und zwar zuletzt im Wasserbade, wodurch die Kieselsäure sich ausscheidet. Der Gang der übrigen Untersuchung ist der gewöhnliche, oben beschriebene.

Andere Silicate, welche Chlor enthalten, bilden bei der Zersetzung durch eine Säure eine Gallerte, und auch die, welche sich in verdünnten Säuren gänzlich auflösen lassen, gelatiniren oft, wenn man zur Zersetzung eine mehr concentrirte Säure anwendet, oder wenn man die Auflösnng etwas erhitzt, oder lange stehen läfst.

Hat sich also durch Zersetzung vermittelst Salpetersäure eine Gelatine gebildet, so darf diese auch nicht einmal im Wasserbade abgedampft werden, sondern man verdünnt das Ganze mit nicht zu wenigem Wasser, rührt gut um, und läfst die ausgeschiedene Kieselsäure sich vollständig absetzen. Würde dies nicht geschehen, so würde das Filtriren sehr erschwert. Nach dem Filtriren der abgeschiedenen

Kieselsäure wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber abgeschieden, worauf man dann das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure entfernt. Sodann wird die Untersuchung auf die gewöhnliche Weise fortgesetzt.

Die in der Natur vorkommenden chlorhaltigen Silicate, welche sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, sind der Sodalit und der Ittnerit. Ersterer löst sich ganz vollständig in Säuren zu einer klaren Flüssigkeit auf, letzterer gelatinirt durch starke Säuren. Spuren von Chlor sind noch im Cancrinit, Haüyn, Nosean und Lasurstein enthalten.

Wenn bei der Analyse chlorhaltiger Silicate das Chlor als Chlorsilber gefällt worden ist, und man fürchtet, dafs mit demselben auch Kieselsäure sich niedergeschlagen haben sollte, oder wenn bei der Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure das Chlorsilber, mit Kieselsäure gemengt, sich gefällt hat, so wird nach dem Trocknen des kieselsäurehaltigen Chlorsilbers dasselbe in einem Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht. Man bedient sich dazu des S. 195 abgebildeten Apparates. Es wird dadurch das Silber reducirt, zugleich aber auch unter Wasserbildung Kieselsilber von gelblicher Farbe erzeugt. Man behandelt dasselbe mit Salpetersäure, dampft im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockene Masse mit Salpetersäure, und übergiefst sie dann mit Wasser. Während das Silber vollständig aufgelöst wird, bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück.

Es geht auch an, das nicht geschmolzene Chlorsilber, um es von etwas Kieselsäure zu befreien, in einem Platintiegel mit reiner Fluorwasserstoffsäure abzudampfen, mit etwas Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten und nach dem Trocknen und Schmelzen zu wägen.

Es giebt ein in der Natur selten vorkommendes chlorhaltiges Silicat, welches sich etwas schwer durch Säuren zersetzen läfst, und die Kieselsäure als Pulver abscheidet. Es ist dies der Pyrosmalith. Man unterwirft ihn im geschlämmten Zustande der Destillation mit Schwefelsäure, oder löst ihn in Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf. (S. 674.) Beim Erwärmen mit Salpetersäure tritt Stickoxydgas auf, wohl unter Oxydation von Eisenoxydul. — Der Pyrosmalith enthält auch noch Wasser, dessen Menge etwas schwer zu bestimmen ist, am besten wohl durch Bleioxyd nach einer weiter unten zu beschreibenden Methode (siehe Wasserstoff und Wasser).

Trennung des Fluors vom Kiesel. — Der gasförmige Fluorkiesel scheidet bei der Berührung mit Wasser einen Theil des Kiesels als Kieselsäure ab, während das mit demselben verbunden gewesene

Fluor mit Wasserstoff zu Fluorwasserstoff sich verbindet, das mit dem unzersetzten Fluorkiesel Kieselfluorwasserstoffsäure bildet. Um in einer solchen Lösung den Kiesel vom Fluor zu trennen, erhitzt man sie, ohne die schon ausgeschiedene Kieselsäure abzufiltriren, bis zum Kochen, setzt etwas Lackmustinctur hinzu, und läfst nun aus einer Bürette so lange eine verdünnte Lösung von reinem Natron oder Kalihydrat zufliefsen, bis ein Tropfen die blau röthliche Farbe in eine rein blaue überführt, die sich beim Kochen nicht mehr verändert. Es ist dann alles Fluor in Fluornatrium oder Fluorkalium übergeführt, während die Kieselsäure als solche theils abgeschieden, theils aufgelöst in der Flüssigkeit enthalten ist. Man dampft diese in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab und zieht den Rückstand mit reinem Wasser aus. Die Lösung enthält noch wenig Kieselsäure, man versetzt sie mit einer geringen Menge einer Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak, dampft nochmals bis zur Trocknifs ein und behandelt den Rückstand mit reinem Wasser. Aus dem hierbei ungelöst bleibenden Zinkoxyd wird die darin enthaltene geringe Menge von Kieselsäure durch Eindampfen mit Salpetersäure abgeschieden, und mit der ersten Menge der Kieselsäure zusammen gewogen. Die Auflösung enthält neben dem Fluornatrium nur wenige Milligramme kohlensaures Natron, wenn man bei dem Neutralisiren vorsichtig gewesen ist. Man dampft sie in einem gewogenen Platingefäfse ein; wenn das meiste Fluornatrium sich abgeschieden hat, und nur noch einige C. C. Flüssigkeit vorhanden sind, setzt man einen Tropfen Essigsäure zu, benetzt alles Salz mit der Lösung, und trocknet vollständig ein. Durch eine geringe Menge 80proc. Alkohols ist in einiger Zeit das essigsaure Natron aufgelöst, während das Fluornatrium zurückbleibt und nach dem Trocknen und Glühen gewogen wird. Man erhält aber auf diese Weise nur ein genaues Resultat, wenn das angewendete Natronhydrat ganz rein ist. — Kennt man übrigens die Concentration der Natronlösung, so kann man aus der verbrauchten Menge schon die des Fluors berechnen.

Die Zersetzung der Kieselfluorwasserstoffsäure läfst sich statt durch Natronhydrat auch durch lange anhaltendes Kochen mit kohlensaurem Natron bewirken, nur ist dann nicht so genau zu beobachten, ob das zugesetzte kohlensaure Natron gerade ausreichend ist, mit dem vorhandenen Fluor Fluornatrium zu bilden, so dafs sich ein merklicherer Ueberschufs von kohlensaurem Natron schwer vermeiden läfst.

Ist neben der Kieselfluorwasserstoffsäure eine andere Säure in der Flüssigkeit enthalten, so kann die Kieselsäure auf ganz dieselbe Weise abgeschieden und bestimmt werden. Die Bestimmung des Fluors in der filtrirten Lösung mufs aber auf die S. 567 angegebene Weise ausgeführt werden.

Soll in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure nur die Menge

dieser Säure bestimmt werden, so kann man sie durch Hinzufügung eines in verdünntem Alkohol auflöslichen Kali- oder Baryterdesalzes, wie z. B. durch Chlorkalium oder Chlorbaryum, unter Zusatz des gleichen Volums Alkohol als Kieselfluormetall fällen. Das Kieselfluorkalium ist in verdünntem Alkohol nicht ganz so schwer löslich, als das Kieselfluorbaryum. Man läfst das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen, wendet ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter an, wäscht mit Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser aus, und wägt den Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° C.

Bestimmung des Fluorkiesels. — Will man die Menge des gasförmigen Fluorkiesel, der sich erzeugt, wenn eine kieselsaure Verbindung, welche zugleich ein Fluormetall enthält, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, bestimmen, so geschieht dies dadurch, dafs man den entweichenden Fluorkiesel in einem gewogenen Apparate absorbiren läfst und die Gewichtszunahme feststellt. Fresenius, von dem diese Methode herrührt, giebt darüber Folgendes an:

Die das Fluor enthaltende Substanz, welche höchst fein zerrieben sein mufs, wird mit Quarzpulver gemengt, wenn sie nicht schon sehr viel Kieselsäure enthält, und in einen trockenen Kolben von etwa 250 C.C. Inhalt gebracht. Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel verschlossen, durch den ein rechtwinkeligt gebogenes Glasrohr bis nahe auf den Boden des Kolbens und ein zweites bis in den Hals desselben geht. Das erstere wird mit einem Apparat verbunden, der erlaubt, einen Strom trockener kohlensäurefreier Luft hindurchzuleiten. Die dem Freien, nicht dem Laboratorium entnommene Luft eines Gasometers geht zu dem Zweck durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, durch ein Rohr mit Natronkalk, und durch ein Rohr gefüllt mit Glasstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind.

Die bei der Ausführung des Versuchs aus dem Kolben tretende Luft enthält neben Fluorkiesel Schwefelsäuredämpfe. Diese werden zuerst entfernt. Zu dem Zwecke tritt die Luft durch ein leeres U förmiges Glasrohr in ein zweites, welches im ersten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, und im zweiten Bimssteinstückchen enthält, die mit wasserfreiem Kupfervitriol überzogen sind.*) Der letztere absorbirt das Chlorwasserstoffgas, welches durch die in dem leeren Rohr noch nicht condensirte Schwefelsäure aus dem Chlorcalcium entbunden wird. Es ist nothwendig, dafs Chlorcalcium und Kupfervitriol vollständig entwässert sind, weil sie sonst Fluorkiesel absorbiren würden.

*) Diese Bimssteinstücke, welche, um Wasser und Chlorwasserstoff zurückzuhalten, von Stolba empfohlen sind, bereitet man sich dadurch, dafs man den Bimsstein mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol einige Zeit kocht, trocknet und erhitzt bis zur Entwässerung.

Digitized by Google

Zur Absorption des Fluorkiesels gelangt hierauf die Luft in eine leichte Uförmige Röhre von etwa 100 Millim. Schenkellänge und 12 Millim. Weite, die zwischen Baumwollpfropfen im ersten Schenkel mit Wasser benetzten Bimstein, in der untern Biegung und der Hälfte des andern Schenkels Natronkalk, und in der letzten Hälfte geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Zur Vervollständigung der Absorption bringt man noch ein zweites, in der ersten Hälfte mit Natronkalk, und in der zweiten mit Chlorcalcium gefülltes Rohr an, und, um die Luft wieder so weit als anfangs zu trocknen, noch ein kleines Rohr, gefüllt mit Glasstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Diese drei Absorptionsröhren werden vor und nach dem Versuche gewogen. Um zu verhindern, dafs Wasserdämpfe der Luft gegen den Luftstrom in das letzte Schwefelsäurerohr diffundiren, wird hinter dasselbe noch ein zweites Schwefelsäurerohr angebracht.

Zum Verbinden sämmtlicher einzelnen Stücke des Apparats wendet man trockne Schläuche an, und schiebt die Glasröhren in denselben an einander.

Nachdem der Apparat luftdicht zusammengestellt ist, öffnet man den Kolben, giefst etwa 40 bis 60 C.C. Schwefelsäurehydrat ein und schliefst wieder. Die Schwefelsäure darf durchaus kein überschüssiges Wasser enthalten, weil sie sonst später beim Erhitzen leichter Wasser abgeben würde. Man läfst nun einen Luftstrom durch den Apparat gehen, in einer Minute etwa 100 C.C., und fängt an den Kolben ganz allmälig zu erhitzen bis auf 150° bis 160°, nicht höher, weil dann zu viel Schwefelsäuredämpfe fortgeführt würden. Dies Erhitzen bewirkt man so, dafs man den Kolben auf eine gufseiserne Platte stellt, daneben einen zweiten gleichen Kolben mit Schwefelsäure und eingesenktem Thermometer, und unter die Platte symmetrisch zu beiden Kolben einen Brenner. Wenn die Masse im Kolben anfängt zu schäumen, schüttelt man fleifsig um. Der Fluorkiesel entweicht aus der concentrirten Schwefelsäure nur schwer. Erst nach 2 bis 3 Stunden bei nicht gar zu geringen Mengen von Fluor, nachdem also etwa 15 Liter Luft durch die Schwefelsäure geleitet sind, unterbricht man den Luftstrom, zieht den Brenner unter der Platte weg, und wägt die drei Stücke des ausgeschalteten Absorptionsapparats. Dann stellt man den Apparat wieder zusammen, setzt den Versuch noch etwa 1 Stunde lang fort und wägt wieder; wenn die weitere Gewichtsvermehrung nicht mehr als etwa 20 Mgrm. beträgt, ist die Operation beendet. Durch besondere Versuche hat Fresenius sich überzeugt, dafs bei Abwesenheit von Fluor die Gewichtszunahme des Absorptionsapparats etwa 1 Mgrm. für die Stunde beträgt, wenn gegen 6 Liter Luft durchgeleitet werden. Man zieht demnach von der erhaltenen Gewichts-

Digitized by Google

zunahme für jede Stunde 1 Mgrm. ab. Der Rest giebt das Gewicht des Fluorkiesels, aus dem das des Fluors berechnet wird.

Enthält die Substanz, in welcher auf diese Weise das Fluor bestimmt werden soll, Kohlensäure, so wird sie zuvor mit Essigsäure erhitzt, unter Zusatz von kohlensaurer Kalkerde, falls das Fluor nicht als Fluorcalcium und falls nicht schon kohlensaure Kalkerde vorhanden ist. Nach Austreibung der Kohlensäure wird die Masse im Wasserbade eingetrocknet, mit Wasser ausgezogen und nach dem Trocknen geglüht. Wenn die Substanz nur wenig Fluor enthält, so nimmt man zur Untersuchung gröfsere Mengen, was die Untersuchung selbst nicht erschwert, so dafs die entwickelte Menge Fluorkiesel nicht unter 0,1 Grm. beträgt, weil der wahrscheinliche Fehler die Gröfse von mehreren Milligrammen erreicht.

Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel. Untersuchung der Kieselfluormetalle. — Diese Verbindungen können im trockenen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, so wird alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff verjagt, während das Metall des Fluormetalls als schwefelsaures Oxyd zurückbleibt, dessen Menge dem Gewichte nach bestimmt werden kann, nachdem vorher die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig durch Erhitzen abgedampft worden ist. Enthält das Kieselfluormetall ein alkalisches Fluormetall, so mufs nach der Behandlung mit Schwefelsäure das schwefelsaure Salz mit kohlensaurem Ammoniak behandelt werden (S. 2). Man kann aus dem schwefelsauren Salze die ganze Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn diese nicht zugleich Krystallwasser enthält.

Aus den Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen wird durch Glühen der Fluorkiesel verjagt, während das Fluormetall zurückbleibt. Aus der Menge des letzteren kann man dann die Zusammensetzung des Salzes berechnen, wenn kein Krystallwasser vorhanden ist. Diese Methode der Bestimmung dieser Verbindungen darf aber nur mit vieler Vorsicht angewandt werden. Denn es wird eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man ferner die Verbindungen beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Luft und in den Gasen der Flamme der Lampe Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann vom schmelzenden Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenden Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt und sich zur Erhitzung einer Gaslampe oder Spirituslampe bedient, durch deren Flamme Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen,

Digitized by Google

wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, so dafs das zu untersuchende Kieselfluormetall in dem innersten Tiegel lag, und stellte die Tiegel in ein Kohlenfeuer, durch welches möglichst wenig Wasser gebildet wird. Es hatte sich dann die innere Seite des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Es ist nöthig, sich nach dem Glühen und nach dem Wägen des rückständigen Fluormetalls davon zu überzeugen, ob dasselbe frei von Kieselsäure sei. Dieselbe ist, wenigstens nach dem Erkalten, nicht chemisch mit dem Fluormetall verbunden. Ist dasselbe in Wasser auflöslich, so bleibt die Kieselsäure deshalb bei der Auflösung ungelöst zurück, und kann nach dem Auswaschen ihrer Menge nach bestimmt werden. Wenn man genaue Resultate erhalten will, so mufs man die Auflösung des Fluormetalls in einer Platinschale abdampfen, und das abgedampfte Salz noch einmal in einem bedeckten Platintiegel schmelzen; beim Auflösen in Wasser bleibt wiederum eine geringe Menge von Kieselsäure zurück. Man zieht das Gewicht der erhaltenen Mengen der Kieselsäure von dem des Fluormetalls ab, und erhält so erst die richtige Menge desselben. Am zweckmäfsigsten wäre es, das Fluormetall nach dem Wägen mit etwas Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium abzudampfen und zu glühen. Durch nochmaliges Wägen überzeugt man sich, ob im Fluormetall Kieselsäure enthalten war. Dieses Verfahren ist besonders bei den in Wasser unlöslichen Fluormetallen anzuwenden.

Die Trennung des Fluorkiesels von den Fluormetallen durch Glühen gelingt nicht besser, wenn man die Verbindung in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht. Der Deckel des Platintiegels belegt sich dabei ebenfalls mit Kieselsäure und das geschmolzene Fluormetall enthält viel Kieselsäure, die bei der Auflösung desselben in Wasser ungelöst zurückbleibt.

Im Allgemeinen kann man annehmen, dafs man die Menge des in der Kieselfluorverbindung enthaltenen Fluormetalls genauer bestimmt, wenn man jene durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, und letzteres aus dem erhaltenen schwefelsauren Salze berechnet, als wenn man das Kieselfluormetall durch Glühen zerlegt.

Enthalten die Kieselfluormetalle Krystallwasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechs- bis achtfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das

Gemenge, das aus dem Fluormetall der Verbindung, aus Fluorblei und kieselsaurem Bleioxyd besteht, schmilzt dabei zusammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallwassers durch den Gewichtsverlust.

Wenn man aber in einem Kieselfluormetall neben dem Fluormetall auch die Menge des Fluorkiesels bestimmen will, oder wenn das Kieselfluormetall mit anderen Salzen verbunden ist, oder wenn ein zu untersuchendes Kieselfluormetall in einer Auflösung enthalten ist, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, dafs man die Auflösung der Verbindung, oder falls letztere sehr schwer löslich ist, dafs man sie in Pulverform durch eine gerade ausreichende Menge von Natronhydrat oder durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron in einem kleinen Ueberschufs zersetzt (S. 676.) Man kocht das Ganze, wodurch alle Kieselfluormetalle zersetzt werden. Es bildet sich Fluornatrium, während das entstandene Oxyd, dessen Metall mit Fluor vereinigt war, verbunden oder gemengt mit Kieselsäure gefällt wird, wenn es in einer Auflösung von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron unlöslich ist.

Bei der Untersuchung der schwer auflöslichen alkalischen Kieselfluormetalle übersättigte Berzelius die Auflösung derselben in kochendem Wasser nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzte darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entstand: zuletzt fügte er noch einen kleinen Ueberschufs von dieser Auflösung hinzu. Darauf wurde das Ganze so lange abgedampft, bis alles Ammoniak verjagt worden war. Der Kiesel des Fluorkiesels hatte sich als Kieselsäure mit dem Zinkoxyd zu einer unlöslichen Verbindung ausgeschieden, während Fluornatrium und das mit dem Kieselfluor verbunden gewesene Fluormetall aufgelöst blieb. Den Niederschlag von kieselsaurem Zinkoxyd wusch er mit Wasser aus, und zersetzte ihn durch Salpetersäure. Nach erfolgter Zersetzung dampfte er das Ganze bis zur Trocknifs ab; der Rückstand wurde mit Salpetersäure befeuchtet, und darauf mit Wasser übergossen. Dann blieb die Kieselsäure ungelöst zurück; sie wurde nach dem Trocknen geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde etwas verdunstet, wodurch Fluornatrium anschofs. Die übrigbleibende Flüssigkeit wurde mit Essigsäure übersättigt, und darauf Alkohol hinzugefügt; das dadurch ausgeschiedene Fluornatrium wurde mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Zur Zersetzung des Kieselfluorkaliums kann man eine Auflösung von kohlensaurem Kali anwenden, und dabei ganz auf dieselbe Weise verfahren; wobei nur zu bemerken ist, dafs das Fluorkalium in sehr geringer Menge im Alkohol auflöslich ist, wenigstens in etwas gröfserer Menge davon aufgenommen wird, als Fluornatrium.

Digitized by Google

Hat man in der Auflösung ein Kieselfluormetall, dessen Metall als Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd bildet, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlensaurem Natron die Menge des erhaltenen Fluornatriums, zersetzt das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxyds. — Enthält aber das Kieselfluormetall das Metall einer alkalischen Erde, so mufs bemerkt werden, dafs dann das Fluormetall nicht vollständig durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt wird (Thl. I. S. 695.)

Trennung der Fluormetalle von kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Solcher Verbindungen kommen sehr viele in der Natur vor; jedoch ist häufig die Menge des Fluormetalls, welches in der kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, sehr gering. Die meisten von ihnen werden durch Chlorwasserstoffsäure gar nicht, oder sehr unvollkommen zersetzt.

Man zerlegt diese Verbindungen, indem man sie in sehr fein gepulvertem Zustande mit dem vierfachen Gewichte von kohlensaurem Natron oder von kohlensaurem Kali, oder einem Gemenge von beiden zusammen glüht. Man erhält hierdurch wie bei anderen Silicaten manchmal eine geschmolzene, manchmal eine zusammengesinterte Masse. Sie wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und damit aufgekocht, und das Ungelöste mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Es wird dadurch die ganze Menge des Fluors im Minerale als alkalisches Fluormetall aufgelöst, zugleich aber mit gröfseren oder geringeren Mengen von Kieselsäure und von Thonerde, indem diese durchs Glühen sich mit dem Alkali unter Austreibung von Kohlensäure verbunden haben. Man kann es nicht dahin bringen, die nicht gelöste Masse, besonders wenn dieselbe viel Thonerde enthält, vollständig mit reinem Wasser auszuwaschen, denn es löst sich fortwährend etwas von dem kieselsauren Thonerde-Alkali auf.

Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, erhitzt sie damit, und ersetzt das abgedampfte kohlensaure Ammoniak. Es wird dadurch Thonerde nebst Kieselsäure gefällt, welche in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Der dadurch entstandene, etwas voluminöse Niederschlag wird auf ein besonderes Filtrum gebracht und ebenfalls mit Wasser ausgewaschen, zu dem kohlensaures Ammoniak hinzugefügt worden ist, wodurch ein vollständiges Auswaschen stattfinden kann. Wenn beim ferneren Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit und des Waschwassers von Neuem sich ein geringer Niederschlag zeigen sollte, so mufs derselbe wiederum abfiltrirt und mit Wasser, das kohlensaures Ammoniak enthält, ausgewaschen werden.

In den kieselsäurehaltigen Substanzen ist vielleicht in den meisten Fällen das Fluor an Calcium gebunden; reines Fluorcalcium kann zwar

Digitized by Google

durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht zersetzt werden, aber durch die Gegenwart der Kieselsäure wird eine vollständige Zersetzung erreicht (S. 572).

Der in Wasser unlösliche Rückstand nebst der aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedenen Kieselsäure und Thonerde werden getrocknet; man nimmt sie darauf vom Filtrum so viel als möglich ab, und kann dies bei gelinder Hitze verbrennen. Dann werden sie durch Chlorwasserstoffsäure ebenso zersetzt, wie ein durch diese Säure leicht zersetzbares Silicat. Man dampft die entstandene Gallerte bis zur Trocknifs ab, und behandelt sie nach früher beschriebenen Methoden (S. 644).

In der alkalischen Flüssigkeit ist die ganze Menge des Fluors als Fluornatrium nebst vielem kohlensaurem Natron und kohlensaurem Ammoniak enthalten. Man concentrirt sie durch Abdampfen, um letzteres zu verflüchtigen. Aber das kohlensaure Alkali enthält immer noch etwas Kieselsäure aufgelöst, die nicht durch öfteres Abdampfen und Wiederauflösen ausgeschieden werden kann. Die Thonerde hingegen, welche durch das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgelöst worden, ist durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak abgeschieden worden.

Um die Kieselsäure vollständig aus der alkalischen Lösung abzuscheiden, so dafs, wenn man darauf das Fluor, wie früher angegeben ist, als Fluorcalcium abscheidet, dieses vollkommen frei von eingemengter Kieselsäure ist, kann man das von Berzelius angewendete Verfahren befolgen, nämlich eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzufügen und eindampfen (681). — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge des Fluors als Fluornatrium und noch kohlensaures Natron. Durch Fällung mit einer Lösung eines Kalkerdesalzes und Behandlung des Niederschlags auf die S. 567 angegebene Weise erhält man das Fluor als Fluorcalcium, welches gewogen wird. Man erhält auf diese Weise ein der Wahrheit sich sehr näherndes Resultat.

Man kann auch so verfahren, dafs man die kochend heifse Lösung nach Zusatz von etwas Lackmustinctur vorsichtig mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis die blaue Färbung auch nach anhaltendem Kochen eben verschwunden ist, und dann wieder eine verdünnte Lösung von Natronhydrat tropfenweise zusetzt, bis die blaue Färbung gerade wieder erscheint (S. 676). Man dampft die Lösung ein bis zur Trocknifs und zieht die trockne Masse mit kohlensäurehaltigem Wasser aus. Vor der Fällung des Fluors aus der filtrirten Lösung durch Chlorcalcium thut man gut, wieder etwas kohlensaures Natron zuzusetzen.

Die Ausscheidung der Kieselsäure aus der alkalischen Lösung ge-

Digitized by Google

lingt zwar durch Zusatz einer Lösung von Chlorammonium. Die Kieselsäure ist aber von sehr voluminöser Beschaffenheit, und löst sich wie die durch Wasser aus dem Fluorkieselgase abgeschiedene Kieselsäure in einem nicht ganz unbedeutendem Grade beim Auswaschen auf Dampft man, um sie in Wasser unlöslich zu machen, nach der Fällung das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, so findet hierbei ein geringer Verlust an Fluor statt, da sich aus Fluorammonium beim Eindampfen etwas Fluorwasserstoff verflüchtigt.

Man kann ferner die Kieselsäure aus der alkalischen Flüssigkeit entfernen, wenn man dieselbe mit Essigsäure übersättigt, und das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft. Man mufs aber die trockene Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und nicht mit heifsem Wasser übergiefsen: denn dieses löst eine geringe Menge von Kieselsäure auf. Man kann diese Kieselsäure nur wiedergewinnen, wenn man wieder von Neuem bis zur Trocknifs abdampft. Man erhält auf diese Weise die richtige Menge der Kieselsäure. Fällt man aber in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit das Fluor durch die Lösung eines Kalkerdesalzes, so erhält man zu wenig Fluorcalcium.

Es ist früher S. 572 erwähnt worden, dafs es oft nicht möglich ist, unlösliche Fluorverbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen, und dafs namentlich das Fluorcalcium auf diese Weise lange nicht vollständig zersetzt wird, obgleich es mit dem kohlensauren Alkali zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Schmelzt man aber das unlösliche Fluormetall, namentlich das Fluorcalcium, mit kohlensaurem Alkali und mit Kieselsäure zusammen, so findet eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums statt, und es bildet sich kieselsaures Alkali und ein alkalisches Fluormetall, während Kalkerde an Kieselsäure gebunden ungelöst zurückbleibt, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird.

Es ist daher hier der Ort, die Methode zu erörtern, die bei der Untersuchung solcher natürlichen Fluorverbindungen befolgt werden mufs.

Man mengt die Verbindung, welche Fluorcalcium oder eine ähnliche natürliche Fluorverbindung enthält, mit der fünf- bis sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali und der zwei und ein halbfachen Menge von reiner Kieselsäure zusammen, und schmelzt das Gemenge über einer guten Lampe. Um das Schmelzen zu befördern, ist es zweckmäfsig, kohlensaures Kali-Natron anzuwenden. Das Schmelzen mufs mit Vorsicht geschehen, weil durch die stattfindende Kohlensäureentwicklung das Ganze stark schäumt und bei Mangel an Vorsicht übersteigen kann. Die anfangs geschmolzene Masse hört oft beim ferneren Glühen auf flüssig zu sein; bisweilen auch, je nach der

Digitized by Google

Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz, findet auch bei heftigem Glühen kein Zusammenschmelzen, sondern nur ein Zusammensintern der Masse statt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser aufgeweicht, darauf filtrirt, und der unlösliche Rückstand ausgewaschen. War in der Verbindung Thonerde enthalten, so mufs zu der abfiltrirten Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak hinzugefügt werden, wie dies schon oben S. 682 erörtert worden ist. Bei Abwesenheit von Thonerde wird der unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser das Lackmuspapier nicht mehr bläut.

In der filtrirten alkalischen Flüssigkeit wird darauf die gelöste Kieselsäure nach einer von den oben erwähnten Methoden abgesondert, am besten durch eine ammoniakalische Lösung von Zinkoxyd, und darauf das Fluor als Fluorcalcium gefällt.

Was nun die in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen betrifft, welche Fluorverbindungen enthalten, welche durch Säuren gar nicht oder nicht vollständig zersetzbar sind, so gehört besonders dazu der Topas, der Chondrodit und manche Glimmerarten, namentlich der Lepidolith. Andere Glimmerarten hingegen enthalten sehr kleine Mengen, manche gar kein Fluor. Eben so sind kleine Mengen, oft aber auch gar kein Fluor in sehr vielen Mineralien, in vielen Arten der Hornblende, im Skapolith u. s. w. enthalten. Werden diese Mineralien einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so kann aus ihnen alles Fluor als Fluorkiesel ausgeschieden werden. Enthalten sie daher kein Wasser, so kann die Menge des Fluors aus dem Gewichtsverlust berechnet werden, den sie bei erhöhter Temperatur erleiden.

Diese Temperatur mufs indessen eine sehr hohe sein. Forchhammer giebt an, dafs der Topas erst bei der Schmelzhitze des Eisens alles Fluor als Fluorkieselgas verliert, und Déville und Fouqué haben diese Angabe bestätigt. Der Rückstand enthält dann ein Silicat der Thonerde, welches ganz frei von Fluor ist.

Um das Fluor, auch wenn die Menge desselben sehr gering ist, in diesen Mineralien zu bestimmen, müssen sie alle mit kohlensaurem Natron geglüht und auf die oben beschriebene Weise untersucht werden.

Man hat indessen oft den Fluorgehalt, wenn er auf diese Weise bestimmt wurde, um etwas zu niedrig gefunden. Dies hat zum Theil darin seinen Grund, dafs manche Silicate bei einem grofsen Fluorgehalt nicht eine hinreichende Menge von Kieselsäure enthalten, um bei der Zersetzung durch kohlensaures Alkali in alkalisches Fluormetall und in kieselsaure Verbindungen zerlegt zu werden. Man mufs daher, namentlich um den Topas vollständig zu zersetzen, dem Pulver desselben

noch eine gewogene Menge von Kieselsäure hinzusetzen, und dieses Gemenge mit kohlensaurem Alkali glühen. Wenn man dann den Fluorgehalt bestimmt, so stimmt derselbe mit dem aus dem Gewichtsverluste beim Weifsglühen berechneten überein.

Wenn die Verbindungen, die aus Silicaten und Fluormetallen bestehen, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar sind, so könnte man aus ihnen das Fluorkieselgas durch concentrirte Schwefelsäure austreiben, und sich dann zur Bestimmung desselben der Methode bedienen, welche S. 677 ausführlich erörtert worden ist.

Der Topas widersteht der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure (Thl. I. S. 700), und kann daher, wie auch die meisten Arten des Glimmers, auf diese Weise nicht zerlegt werden. Wenn man indessen das feine Pulver des Topas, aber mit einer gewogenen Menge von Kieselsäure gemengt, in einer Platinretorte mit zweifach-schwefelsaurem Kali mengt, und das Gemenge schmelzt, so wird es ganz zerlegt, und man würde ihn auf diese Weise analysiren können, wenn man das entweichende Fluorkieselgas auf eine passende Weise auffängt und durch Wasser zerlegt.

In den Silicaten, welche durch Säuren leicht zersetzt werden, und welche bei der Zersetzung die Kieselsäure gallertartig abscheiden, hat man bis jetzt Fluor noch nicht als wesentlichen Bestandtheil gefunden. Aber kleine Mengen sind von Berzelius namentlich im Apophyllit entdeckt worden.

Wird ein solches Silicat auf die gewöhnliche Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und dampft man nach der Zersetzung, um die Kieselsäure abzuscheiden, das Ganze bis zur Trocknifs ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeichen von Fluor, da fast die ganze Menge desselben sich als Fluorkiesel verflüchtigt hat. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. von Apophyllit, die Gegenwart einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge des Fluors in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, wie im Apophyllit, so zersetzt man die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Platingefäfs durch Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, die bei gewöhnlicher Temperatur sich unter diesen Umständen nicht unter Verflüchtigung von Fluorkiesel zersetzt. Ohne nach der Zersetzung das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen, verdünnt man mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure, nachdem man sich dieselbe hat gut absetzen lassen, ab und wäscht sie aus. Sie enthält kein Fluor und keine Kieselfluorverbindung. Der Apophyllit enthält weder Thonerde noch Eisenoxyd, aber in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit erhält man durch Ammoniak einen geringen Niederschlag, der

aus Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde besteht. Man kann diesen Niederschlag auswaschen, trocknen, glühen und wägen; seine Zusammensetzung ist nach Berzelius durch die Formel $3CaFl + (CaO + SiO^3)$ ausgedrückt. — Bei früheren Analysen ist dieser Niederschlag von einigen Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Ist die Menge des Fluors in der Verbindung etwas beträchtlich, so ist es am besten, entweder das Silicat, auch wenn es leicht durch Säuren zersetzbar ist, mit kohlensaurem Alkali zu glühen, und es eben so zu behandeln, wie die Silicate, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, oder den bei der Zersetzung durch Schwefelsäure entweichenden Fluorkiesel zu bestimmen (S. 677).

Einige Silicate, in denen kleine Mengen einer Fluorverbindung enthalten sind, namentlich einige (nicht alle) Glimmerarten, enthalten geringe Mengen von Wasser. Glüht man einen solchen Glimmer, so verliert er sein Wasser, aber zugleich auch Fluorkiesel, und wird der Versuch in einer kleinen Porcellanretorte mit Vorlage angestellt, so erhält man Wasser, das Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, und in welchem Kieselsäureflocken schwimmen. Bisweilen ist das Wasser rein; dann aber ist kein Fluor in einem solchen Glimmer; andererseits aber erhält man aus manchem Glimmer durch Glühen in einer Porcellanretorte kein oder nur höchst geringe Spuren von Wasser, und dennoch enthält er Fluor.

Man hat die Menge des Wassers in den fluorhaltigen Glimmerarten auf die Weise bestimmt, dafs man von der Menge des Wassers, die man erhalten hatte beim Glühen des Glimmers in einer kleinen Porcellanretorte entweder durch den Glühverlust oder durch die unmittelbare Wägung des erhaltenen sauren Wassers, so viel Fluorkiesel abzog, als der Menge des Fluors entspricht, welche man durch die Analyse des Glimmers gefunden hatte. Es ist aber noch nicht mit Genauigkeit untersucht worden, ob ein wasserhaltiger Glimmer seinen ganzen Fluorgehalt als Fluorkiesel mit dem Wasser durch starkes Glühen verliert. Durch schwaches Glühen eines wasserhaltigen Glimmers in einer kleinen Porcellanretorte erhält man bisweilen reines Wasser, das nicht nur nicht sauer, sondern sogar, obgleich höchst unbedeutend, alkalisch reagirt, und erst durch nachheriges starkes Glühen Kieselfluorwasserstoffsäure. — Sicher wird sich gewifs der Wassergehalt in den Fluorhaltigen Glimmern durch Glühen derselben mit Bleioxyd bestimmen lassen. — Dafs übrigens der Fluor- und der Wassergehalt in den Glimmerarten einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen, ergiebt sich daraus, dafs sie durch Glühen ihren Glanz verlieren und matt werden. Die nur Spuren von Wasser enthaltenden Glimmerarten verlieren dadurch oft ihre Farbe, behalten aber ihren Glanz.

Digitized by Google

Es mufs nun noch im Allgemeinen bemerkt werden, dafs, wenn man bei der Analyse eines fluorhaltigen Silicats den Fluorgehalt entweder aus Unkenntnifs übersieht, oder ihn als unwesentlich zu gering achtet, und wenn man dasselbe dann auf die Weise analysirt, wie dies bei nicht fluorhaltigen Silicaten geschieht, indem man das Silicat, entweder unmittelbar oder nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und damit bis zur Trocknifs abdampft, man immer einen Verlust an Kieselsäure erhält. Kennt man den Fluorgehalt im Silicate, so kann man diesen Verlust annähernd berechnen. Durch den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bildet sich nämlich Kieselfluorwasserstoffsäure, die beim Eindampfen zum gröfsten Theil zersetzt wird unter Verflüchtigung von Fluorkiesel. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung ist noch eine geringe Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten, die in Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure zerfällt, sobald die Lösung ammoniakalisch gemacht wird, so dafs mit der Thonerde noch etwas Kieselsäure und Fluorcalcium abgeschieden werden kann. Es ist deshalb zu empfehlen, den mit Chlorwasserstoffsäure eingetrockneten Rückstand noch einige Male mit Chlorwasserstoffsäure anzufeuchten und jedes Mal bis zur Trocknifs abzudampfen, um das Fluor möglichst vollständig als Fluorkiesel zu verflüchtigen.

Trennung der Fluor- und Chlormetalle von kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Man hat in einer Glimmerart neben Fluor auch eine geringe Menge Chlor gefunden; es ist aber möglich, dafs das Chlor häufiger neben dem Fluor vorkommt, als man jetzt annimmt, da gewifs nur selten danach gesucht worden ist. — Das Fluor wird wie bei Abwesenheit von Chlor bestimmt. Zur Ermittelung des Chlorgehalts wird es am Besten sein, das Silicat durch Erhitzen mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (S. 660) unter Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu zersetzen. Ohne vorher so weit zu erhitzen, dafs alles Wasser verdampft, verdünnt man nach der Zersetzung des Silicats mit Wasser und filtrirt den Rückstand. Sollte derselbe nicht reines Chlorsilber sein, so kann man dieses nach dem Auswaschen durch Ammoniak auflösen, und aus der filtrirten Lösung durch Uebersättigung mit einer Säure wieder fällen.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist fast die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit neben den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Eine geringe Menge Phosphorsäure, und zwar eine um so geringere, je weniger Phosphorsäure überhaupt vorhanden

ist, wird jedoch von der Kieselsäure zurückgehalten. Beträgt die Phosphorsäure nur etwa den zwanzigsten Theil der Kieselsäure, so ist bei den Mengen Substanz, die man gewöhnlich zur Analyse anwendet, die bei der Kieselsäure zurückbleibende Phosphorsäure kaum zu bestimmen. Bei einem hohen Phosphorsäuregehalt kann man der feuchten Kieselsäure die Phosphorsäure bis auf einen geringen Rest durch Behandeln mit Ammoniak entziehen. Dampft man die filtrirte ammoniakalische Lösung ein, zuletzt unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, so löst Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Säure aus dem Rückstand die Phosphorsäure auf. Enthält nun das Silicat keine Thonerde, so ist es am besten, dasselbe durch Salpetersäure zu zersetzen, und das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet, und nach Hinzufügung von Wasser die Kieselsäure abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden die Basen von der Phosphorsäure durch metallisches Quecksilber auf die Weise, wie es S. 524 ausführlich gezeigt worden ist, getrennt.

Enthält aber das Silicat Thonerde, wie dies wohl am häufigsten der Fall ist, so verfährt man mit der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung am zweckmäfsigsten auf die S. 558 angegebene Weise.

Was nun den Gang der Untersuchung bei den phosphorsäurehaltigen Silicaten betrifft, die durch Säuren nicht zerlegt werden können, so können sie alle durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden. Enthalten sie neben Phosphorsäure und Kieselsäure nur starke Basen und Eisenoxyd, aber keine Thonerde, so kann die geglühte Masse durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, die Kieselsäure abgeschieden, und die von der Kieselsäure filtrirte Flüssigkeit mit metallischem Quecksilber behandelt werden.

Enthält die Verbindung neben Phosphorsäure und Kieselsäure Thonerde und starke Basen, so verfährt man gerade so, wie bei ähnlichen Silicaten, welche durch Säuren zersetzbar sind. Man kann dann aber statt des essigsauren Ammoniaks essigsaures Natron anwenden.

Ist die Menge der Phosphorsäure in einem Silicate sehr gering, so thut man gut, zur Bestimmung derselben eine besondere gröfsere Portion desselben zu verwenden. Am bequemsten ist es in einem solchen Falle, das Silicat mit Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, mit oder ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Nach der Zersetzung fügt man Schwefelsäure hinzu, aber nicht viel mehr, als zur Zersetzung der vorhandenen Salze nöthig ist, dampft ein und erhitzt mäfsig bis etwa 170°, um alles Fluor zu vertreiben. Dies gelingt leicht, wenn man nicht viel überschüssige Schwefelsäure zugesetzt hat. Man darf die vorhandene freie Schwefelsäure nicht durch Erhitzen verjagen, weil sich dabei eine wenn auch nur geringe Menge von Phosphor-

Digitized by Google

säure verflüchtigt. Den Rückstand erwärmt man mit einigen C. C. Chlorwasserstoffsäure, löst ihn in wenigem Wasser auf und vermischt die Flüssigkeit mit etwa dem doppelten Volumen einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure (S. 518). Bleibt bei dem Behandeln mit wenigem Wasser ein Rückstand von schwefelsaurer Kalkerde, so wird dieselbe filtrirt und mit wenigem Wasser etwas ausgewaschen.

Kann man keine Fluorwasserstoffsäure anwenden, so scheidet man aus dem Silicat, wenn nöthig nach vorherigem Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron, die Kieselsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure ab, engt die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen ein, und fällt die Phosphorsäure durch die Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure (S. 518). Man kann auch, wenn nicht viel Thonerde vorhanden ist, zu der von der Kieselsäure abfiltrirten verdünnten Lösung vorsichtig kohlensaures Natron hinzufügen, bis eine ganz geringe bleibende Trübung von Thonerde oder Eisenoxyd entsteht, und dann durch Kochen mit essigsaurem Natron die Phosphorsäure gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde fällen. In dem Niederschlag kann auf die S. 538 beschriebene Weise die Phosphorsäure bestimmt werden.

Trennung der Phosphorsäure und des Fluors in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Da Fluor ein sehr häufiger Begleiter der phosphorsäurehaltigen Verbindungen ist, so können beide auch gemeinschaftlich in Silicaten vorkommen. Das Fluor kann ganz auf die S. 683 beschriebene Weise wie von der Kieselsäure, so auch von der Phosphorsäure getrennt werden. Die Phosphorsäure bleibt theils in dem in Wasser unlöslichen Rückstand, theils in dem durch kohlensaures Ammoniak erhaltenen Niederschlag, theils in dem durch Eindampfen mit der Lösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstand zurück. Wenn keine starken Basen, wie Kalkerde und Magnesia, vorhanden sind, kann der erste Rückstand frei von Phosphorsäure sein. Und wenn das Silicat keine Thonerde enthält, so besteht der durch kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag nur aus Kieselsäure; in diesem Falle kann man das Fällen mit kohlensaurem Ammoniak ganz unterlassen und gleich mit der ammoniakalischen Zinkoxydlösung eindampfen. Die Untersuchung des ersten Rückstandes wird ganz auf die S. 683 beschriebene Weise ausgeführt. Bei Gegenwart von Thonerde wird der durch kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag bei der Untersuchung gleich mit dem ersten Rückstand vereinigt. Den durch die ammoniakalische Zinkoxydlösung erhaltenen Rückstand trocknet man mit überschüssiger Salpetersäure ein, erwärmt die Masse mit etwas verdünnter Säure, filtrirt nach Zusatz von Wasser die Kieselsäure ab, übersättigt die

Digitized by Google

filtrirte Lösung mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Dieselbe ist frei von Zinkoxyd.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann in den durch Fluorwasserstoffsäure zersetzbaren Silicaten auch auf die S. 689 angegebene Weise ausgeführt werden, und das ist bei Gegenwart von wenig Phosphorsäure anzurathen. In den durch Schwefelsäure leicht zersetzbaren Silicaten kann das Fluor als Fluorkiesel nach der Methode von Fresenius bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kieselsauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, so bestimmt man dieselbe nach Abscheidung der Kieselsäure in der Lösung durch Fällen mit Chlorbaryum (S. 456). Man kann zwar die überschüssige Baryterde in der filtrirten Lösung durch Schwefelsäure entfernen, und dann die übrigen Bestandtheile auf gewöhnliche Weise bestimmen, es ist jedoch meistens, besonders bei Gegenwart von Kalkerde, anzurathen, nur in einem gemessenen Theile der von der Kieselsäure getrennten Lösung die Schwefelsäure zu bestimmen; die übrigen Bestandtheile werden in dem Rest der Lösung wie bei Abwesenheit von Schwefelsäure bestimmt. In einigen Fällen kann es rathsam sein, ein mit kohlensaurem Alkali geschmolzenes Silicat zuerst mit Wasser auszukochen, und in der filtrirten alkalischen Lösung nach Entfernung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure die Schwefelsäure zu fällen.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, mit einem Metall zu Schwefelmetall verbunden, so kann man sie mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Salpeter schmelzen, und dann wie oben verfahren. Das Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure darf in diesem Falle nicht in einer Platinschale vorgenommen werden. Wird die Substanz durch Säuren leicht zersetzt, so kann man sie zur Oxydation des Schwefels zuerst mit rauchender Salpetersäure auf die S. 457 angegebene Weise, oder auch mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandeln. — Verbindungen von Silicaten mit Schwefelmetallen finden sich in mehreren Schlacken, namentlich in den Eisenschlacken. Schüttet man eine solche Verbindung in fein gepulvertem Zustande in einen Kolben, in welchem chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure enthalten, und der ganz mit Chlorgas angefüllt ist, so ballt sie sich oft zusammen, und wird dadurch schwerer zersetzt. Es ist dann zweckmäfsig, das gepulverte Silicat mit etwas Wasser angerieben in den Kolben zu bringen, wodurch das Zusammenballen verhindert wird.

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall

Digitized by Google

zugleich, so kann man, wenn das Silicat durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird, diesen dadurch bestimmen, dafs man ihn durch eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd absorbiren läfst (S. 475), oder ihn in eine Lösung von Jod in Jodkalium leitet (S. 478). In der vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung kann die Schwefelsäure bestimmt werden. Hat man den ganzen Schwefelgehalt des Silicats bestimmt, so kann dies zur Controle dienen.

Manchmal enthalten die Silicate aufser Schwefelsäure oder Schwefel auch noch geringe Mengen von Chlor. Man bestimmt dann am besten den Chlorgehalt durch eine besondere Untersuchung, entweder auf die S. 688 angegebene Weise oder auch dadurch, dafs man durch Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoff abdestillirt (S. 606). Riecht die Lösung nach Schwefelwasserstoff, so wird dieser durch einige Tropfen schwefelsaures Eisenoxyd oder chromsaures Kali zerstört, bevor man Chlorsilber fällt.

Ist in einem Silicate ein leicht zersetzbares Schwefelmetall (namentlich ein alkalisches) verbunden mit einem unterschweflichtsaurem Salze, wie dies im Ultramarin (Ritter) und vielleicht auch im Haüyn der Fall zu sein scheint, so kann die Bestimmung der unterschweflichten Säure und des Schwefels im Schwefelmetall nicht auf die S. 504 erörterte Weise bewerkstelligt werden, weil die im Ultramarin angenommene Verbindung von unterschweflichtsaurem Natron und von Schwefelnatrium durch Ammoniak nicht daraus auszuziehen ist.

Trennung des Chromoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den anderen Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Läfst sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise in einem Platintiegel mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz einer geringen Menge von salpetersaurem Kali geglüht. Das letztere wird zugesetzt, um alles Chromoxyd zu Chromsäure zu oxydiren; das ist nothwendig, weil sonst die später abgeschiedene Kieselsäure nicht frei von Chromoxyd erhalten wird, wenn auch das Silicat nur wenig Chrom enthält, wie z. B. der Pyrop. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Das Eintrocknen der

Lösung darf nicht in einer Platinschale vorgenommen werden. Bei der ferneren Analyse wird das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es S. 377 und 381 angegeben ist.

Die in der Natur vorkommenden Silicate, welche wesentlich Chrom enthalten, sind der Kalk-Chrom-Granat (Uwarowit) und der Pyrop. Sehr kleine unwesentliche Mengen von Chromoxyd finden sich in mehreren Mineralien, namentlich im edlen Smaragd, im Schillerspath und in einigen Arten des Serpentins.

Trennung der Vanadinsäure von der Kieselsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie oft in Säuren löslich, und wenn man sie durch eine Säure abgeschieden hat, so löst sie sich beim Auswaschen oft etwas auf.

Man kennt noch keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig zu trennen, als die, dafs man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure mit Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Schwefelsäure abdampft, und bei verstärkter Hitze darauf die Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rein zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure und der Phosphorsäure von der Kieselsäure. — Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, in Wasser löslich sind, und auf die Weise quantitativ analysirt werden können, dafs man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure gröfstentheils zurückbleibt, deren Menge man bestimmt, darauf den Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak abdampft, und das vanadinsaure Ammoniak vom phosphorsauren auf die Weise trennt, wie es S. 535 angegeben worden ist.

Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure. — Als wesentlicher Bestandtheil kommt die Wolframsäure in keinem Silicate vor. Sie läfst sich von der Kieselsäure wohl am besten durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali trennen. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wird zuerst der Ueberschufs des sauren schwefelsauren Kalis aufgelöst, und darauf wolframsaures Kali, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Sie ist nach dem Auswaschen noch nicht rein (S. 667); man schmelzt sie mit kohlensaurem Alkali, und scheidet sie dann auf die gewöhnliche Weise ab. Man trennt dann am besten die Wolframsäure vom Alkali vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls (S. 346).

Trennung der Säuren des Niobs und des Tantals von der Kieselsäure. — Diese Säuren sind bis jetzt als wesentliche

Digitized by Google

Bestandtheile nur selten mit Kieselsäure verbunden in der Natur vorgekommen. Man kann sie davon auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung mit etwas concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale übergiefst, darauf behutsam concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und vorsichtig erwärmt, bis dafs nicht nur alle Kieselsäure als Fluorkiesel, sondern auch die Schwefelsäure verjagt worden ist. Die gänzliche Vertreibung der letzteren begünstigt man durch kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak. — Die Menge der in den metallischen Säuren enthalten gewesenen Kieselsäure findet man durch den Verlust.

Diese Methode giebt indessen keine ganz genauen Resultate. Selbst nach dem Zusetzen von Schwefelsäure verflüchtigt sich vor dem Erhitzen eine kleine Menge von Fluortantal und von Fluorniob (Th. I. S. 470 und 487). Die Menge der Tantalsäure und der Niobsäure, welche man auf diese Weise verliert, kann einige Procente betragen.

Zweckmäfsiger wäre es daher wohl, zur Trennung der Kieselsäure von den Säuren des Tantals und des Niob die Verbindungen in einem Silbertiegel mit der doppelten oder dreifachen Menge von Natronhydrat zu schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser wird die Kieselsäure gelöst, während das tantalsaure und niobsaure Natron ungelöst bleibt, und mit einer Lösung von Natronhydrat ausgewaschen werden mufs (S. 333 und S. 339). Es ist indessen zu bemerken, dafs diese Methode der Trennung noch nicht durch die Erfahrung erprobt worden ist.

Trennung der Titansäure von der Kieselsäure. — Die vollständige Trennung der Kieselsäure von der Titansäure gelingt nur dadurch, dafs man die Kieselsäure als Fluorkiesel verflüchtigt. Die Menge derselben kann dann nur durch den Verlust bestimmt werden. Das stark geglühte und gewogene Gemenge der beiden Säuren wird mit Fluorwasserstoffsäure erwärmt, bis sich Alles gelöst hat. Man fügt dann etwas Schwefelsäure hinzu, dampft ein, verflüchtigt die Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen und glüht den Rückstand, der reine Titansäure ist und gewogen wird. Enthält das Gemenge von Titansäure und Kieselsäure etwas Alkali, so kann man aus der zurückbleibenden Titansäure nach schwachem Glühen durch wenig Wasser schwefelsaures Alkali ausziehen und wägen. Nach stärkerm Glühen ist dann der Rückstand reine Titansäure. Die Gewichtsabnahme durch das Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure giebt das Gewicht der Kieselsäure und des Alkalis. Auf gleiche Weise kann man verfahren wenn geringe Mengen von Kalkerde vorhanden sind. Soll die zurückgebliebene Titansäure geprüft werden auf ihre Reinheit, so löst man sie

durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auf, wie das S. 315 angegeben ist.

Annähernd gelingt die Trennung beider Säuren durch lange anhaltendes Schmelzen mit der etwa fünfzehnfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali oder saurem schwefelsaurem Ammoniak und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die ungelöst bleibende Kieselsäure kann nach dem Auswaschen, wenn man saures schwefelsaures Ammoniak angewendet hat, direkt geglüht und gewogen werden. Bei Anwendung des Kalisalzes ist es aber nöthig, sie vor dem Wägen mit kohlensaurem Alkali zu schmelzen und auf die gewöhnliche Weise abzuscheiden, weil sie durch bloſses Auswaschen nicht frei von Kali erhalten werden kann (S. 667). Man darf aber nie unterlassen, eine auf diese Weise von der Titansäure befreite Kieselsäure durch Eindampfen mit Fluorwasserstoffsäure zu prüfen, ob sie nicht noch geringe Mengen anderer Substanzen enthält.

Trennung der Titansäure in kieselsauren Verbindungen. — Die Titansäure kommt sehr häufig in Silicaten vor. Sie macht entweder einen wesentlichen Bestandtheil in ihnen aus, wie im Titanit, Tschewkinit, Yttrotitanit, Schorlamit, Mosandrit, oder sie findet sich als unwesentlicher Bestandtheil in sehr geringer Menge in sehr vielen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, wie z. B. im Cymophan, Cyanit, Achmit, in einigen Arten von Glimmer u. s. w., und sie ist wahrscheinlich weit häufiger verbreitet, als man nach den bisherigen Untersuchungen anzunehmen berechtigt ist, da kleine Mengen von Titansäure der Wahrnehmung oft entgangen sind.

Wird aus einem titansäurehaltigem Silicat die Kieselsäure direkt oder nach vorherigem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden, so ist die Titansäure theils ungelöst bei der Kieselsäure theils gelöst in der filtrirten Flüssigkeit. Je sorgfältiger man die Kieselsäure durch Eintrocknen unlöslich macht, und je weniger energisch man den Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, um so mehr Titansäure bleibt ungelöst. Andererseits gelingt es nicht, die Hauptmenge der Kieselsäure frei von Titansäure zu erhalten, wenn man das Silicat bei nur ganz gelinder Wärme durch Chlorwasserstoffsäure zum Gelatiniren bringt, wie z. B. den Tschewkinit, und ohne einzudampfen die Kieselsäure nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt.

Es ist daher in den meisten Fällen am zweckmäſsigsten, die titansäurehaltigen Silicate so zu behandeln, wie die titansäurefreien. Man erhält dann einerseits ein Gemenge von Kieselsäure und Titan-

Digitized by Google

säure, welches auf die oben angegebene Weise behandelt wird, andererseits eine Lösung, welche Titansäure und die vorhandenen Basen enthält, die nach früher erörterten Methoden von einander getrennt werden.

Läfst sich das Silicat unmittelbar durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zersetzen, wie z. B. der Titanit, so kann man das höchst fein gepulverte Mineral mit der etwa achtfachen Menge dieses Salzes längere Zeit in einem geräumigen Platintiegel schmelzen. Nach dem vollständigen Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wodurch, wenn man das erneute Wasser nur jedes Mal längere Zeit einwirken läfst, auch schwefelsaure Kalkerde aufgelöst wird. Es darf jedoch nicht unterlassen werden, die Kieselsäure nach dem Wägen mit Fluorwasserstoffsäure zu behandeln. Wendet man saures schwefelsaures Kali statt des Ammoniaksalzes an, so ist es nöthig, die Kieselsäure noch von einem Gehalte an Kali zu befreien (S. 667). In der von der Kieselsäure filtrirten Lösung reducirt man das Eisenoxyd durch schweflichte Säure, neutralisirt den gröfsten Theil der vorhandenen freien Säure vorsichtig mit Ammoniak, fällt die Titansäure durch anhaltendes Kochen, indem man zuweilen etwas schweflichte Säure hinzufügt (S. 320), und verfährt dann auf die gewöhnliche Weise. Zur Zersetzung statt des sauren schwefelsauren Ammoniaks nur Schwefelsäure zu verwenden, ist nicht anzurathen, weil dann die zurückbleibende Kieselsäure immer sehr unrein ist.

Will man in einem titansäurehaltigen Silicat nicht die Kieselsäure, sondern nur die übrigen Bestandtheile bestimmen, so ist die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure oder des Fluorammoniums sehr zu empfehlen. Man verfährt ganz ähnlich, wie bei der Analyse der gewöhnlichen Silicate (S. 659 und S. 662), nur unterläfst man, die freie Schwefelsäure zu verflüchtigen, weil sich dann die Titansäure nicht mehr vollständig auflösen würde.

Der Titanit (Sphen) z. B. wird unter bedeutender Erwärmung von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt. Wenn die Schwefelsäure anfängt zu verdampfen, läfst man erkalten und setzt dann allmälig Wasser hinzu, wodurch sich meistens Alles bis auf einen sehr geringen Rückstand auflöst. Nach dem Abgiefsen der Lösung behandelt man diesen nochmals auf gleiche Weise, wodurch Alles gelöst wird. Behandelt man den Titanit mit der achtfachen Menge Fluorammonium, so löst sich nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure der Rückstand vollständig in vielem Wasser auf.

Trennung des Zinnoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Zinnoxyd ist noch nicht als ein wesentlicher Bestandtheil in Silicaten gefunden worden, wohl aber hat es sich als

Digitized by Google

unwesentlicher Bestandtheil in sehr geringer Menge in sehr vielen kieselsäurehaltigen Verbindungen vorgefunden. Berzelius hat zuerst auf die Anwesenheit sehr kleiner Mengen Zinnoxyd in Silicaten aufmerksam gemacht. Es ist schon oben, S. 645, angeführt worden, dafs dies Oxyd häufig gemeinschaftlich mit sehr kleinen Mengen von Bleioxyd und von Kupferoxyd vorkommt, und dort ist auch erwähnt, wie man diese Oxyde von einander trennen könne. Sie finden sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit. Hat man das Silicat durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zerlegt, und die zersetzte Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die ganze Menge des Zinnoxyds ungelöst mit der Kieselsäure zurück.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung Kupferoxyd in gröfserer oder geringerer Menge, so fällt man dies aus der von der Kieselsäure getrennten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas. Wenn die Menge des Kupferoxyds nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dasselbe leicht übersehen werden, wenn man es nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure als Schwefelkupfer abscheidet.

Trennung des Bleioxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden Silicaten finden sich, wie schon mehrmals erwähnt ist, sehr häufig Spuren von Bleioxyd, und es ist auch angeführt worden, wie diese am besten abgeschieden werden können. Bei so kleinen Mengen von Bleioxyd hat man nicht zu befürchten, dafs die aus einer chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit abgeschiedene Kieselsäure Chlorblei enthalte.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung, z. B. in einem künstlichen Silicate, sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde nach der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Chlorblei schwer und nur durch langes Auswaschen von der Kieselsäure getrennt werden können. Es ist daher weit zweckmäfsiger, das Silicat in gepulvertem Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, und nach Abscheidung der Kieselsäure das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei zu fällen.

Ist aber das Silicat durch Salpetersäure auch in sehr fein gepulvertem Zustande schwer oder gar nicht zu zersetzen, so wird dasselbe durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zerlegt. Dies mufs in einem Platintiegel geschehen, und man mufs dabei eine zu starke und zu anhaltende Hitze, so wie besonders die Einmengung von Kohle oder organischen Stoffen vermeiden, damit nicht etwas Bleioxyd reducirt und der Platintiegel verdorben werde. Es ist zweckmäfsig, um jede Reduction von Bleioxyd zu vermeiden, dem kohlensauren Alkali eine

Digitized by Google

geringe Menge von salpetersaurem Alkali hinzuzufügen. Die geglühte Masse wird nach dem Aufweichen in Wasser mit Salpetersäure behandelt.

Soll die Kieselsäure nicht bestimmt werden, so kann man auch das fein gepulverte Silicat mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Fluorammonium in einer Platinschale behandeln. Man verfährt hierbei ganz nach der S. 659 beschriebenen Methode. Wenn man aber die Kieselsäure als Fluorkiesel durch Schwefelsäure entfernt hat, so hat man in dem Rückstande schwefelsaures Bleioxyd. Man befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht das schwefelsaure Bleioxyd von den anderen schwefelsauren Basen aus, was besonders unbequem ist, wenn viel schwefelsaure Kalkerde zugleich im Rückstande enthalten war. Da das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser ist, so fällt man in der filtrirten Lösung zuerst das aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei und bestimmt dann die übrigen Basen.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen. — Ist das Mineral leicht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzbar, so wird eine besondere Portion des gepulverten Minerals beim Ausschlufs der Luft mit dieser Säure behandelt, und ohne die Kieselsäure abzuscheiden, bestimmt man die Menge des Oxyduls am besten auf maafsanalytischem Wege (S. 99), und in einer andern Menge eben so nach Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul die ganze Menge des Eisens.

Widersteht das Silicat der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, so erhitzt man es am besten entweder in einer Platinschale mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (S. 660) einige Zeit zum Kochen, jedoch ohne viel Wasser zu verdampfen, oder zersetzt es durch die Schwefelsäure allein in einem zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur (S. 665). Die Fluorwasserstoffsäure, welche man anwendet, darf für sich übermangansaures Kali nicht entfärben. Enthält sie schweflichte Säure, so kann man vor der Verwendung übermangansaures Kali zutröpfeln lassen, bis sie eben dadurch gefärbt ist. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr thut man gut, unmittelbar vor dem Zuschmelzen den leeren Theil des Rohrs durch ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen mit Kohlensäure zu füllen. Nach der Zersetzung verdünnt man in beiden Fällen mit Wasser und titrirt mit übermangansaurem Kali.

Reducirt man sodann in der fertig titrirten Lösung sämmtliches Eisenoxyd durch Kochen mit metallischem Zink, bis ein Tropfen der Lösung auf einem Porcellandeckel durch einen Tropfen Rhodankalium

nur noch kaum sichtbar geröthet wird, und titrirt nach dem Erkalten nochmals, so entspricht die Differenz dem in der Lösung vorhanden gewesenem Eisenoxyd.

Man kann auch nach Hermann zur Bestimmung des Eisenoxyduls das Silicat fein gepulvert mit der vierfachen Menge wasserfreien Borax mengen, das Gemenge in einen kleinen Platintiegel bringen, mit einer Schicht Borax bedecken und den Tiegel mit einem gut passenden Deckel verschliefsen. Diesen Tiegel stellt man in einen zweiten gröfsern Tiegel, füllt den Zwischenraum mit gepulvertem Magnesit an und legt einen guten Deckel auf. Es ist gut, das Ganze noch in einen dritten Tiegel zu stellen und Kohlenstückchen auf den Deckel des zweiten Tiegels zu legen. Man erhitzt das Ganze allmälig über einem Brenner, schliefslich etwa ½ Stunde lang über einem Gebläse und läfst dann schnell erkalten. Den kleinen Tiegel wägt man, um die Menge der geschmolzenen Masse festzustellen, pulvert einen Theil des Glases und bestimmt in einer gewogenen Portion, die durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, das Eisenoxydul durch übermangansaures Kali. — Statt des Borax kann man in einigen Fällen auch geschmolzene Borsäure anwenden.

Trennung der Zirconerde in kieselsauren Verbindungen. — Diese Trennung hat grofse Schwierigkeiten, denn wenn man die Kieselsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure unlöslich gemacht hat, so wird ein Theil der Zirkonerde ebenfalls nicht mehr durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, grade wie dies bei der Titansäure der Fall ist (S. 695). In einem solchen Gemenge läfst sich nun die Kieselsäure und die Zirkonerde nur auf ganz dieselbe Weise bestimmen, wie die Kieselsäure und die Titansäure (S. 694).

Die in der Natur vorkommende Verbindung der Kieselsäure mit der Zirkonerde, der Zircon oder Hyacinth läfst sich vollständig zerlegen, wenn man ihn in sehr fein geschlämmtem Zustande mit dem Vierfachen seines Gewichts an kohlensaurem Kali-Natron in einem Platintiegel zusammenschmelzt. Die Zersetzung ist eine ganz vollständige, wenn man eine anhaltende Rothglühhitze angewandt hat; es ist nicht nöthig, die Hitze vermittelst eines Gebläses bis zum Weifsglühen zu verstärken. Bei der ferneren Trennung der Bestandtheile zeigen sich aber bedeutende Schwierigkeiten. Wenn man die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so löst dieses einen Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während kieselsaures und zirkonsaures Alkali als ein unlösliches weifses, schweres, sandartiges Pulver zurückbleibt, welches man leicht für unzersetztes Zirconpulver halten kann, und das auch wohl zu der Meinung Veranlassung gegeben hat, dafs der Zircon nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden könne. Je mehr kohlensaures

Digitized by Google

Alkali man angewandt, und je länger das Schmelzen mit demselben gedauert hat, desto weniger enthält der im Wasser unlösliche Rückstand der geschmolzenen Masse Kieselsäure; es scheint indessen nicht gut möglich zu sein, ihn durch öfteres Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ganz von der Kieselsäure zu befreien, obgleich dieses noch nicht versucht ist. Zirconerde wird nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali durch Wasser nicht gelöst, weil die zirconsauren Alkalien wie die titansauren in Wasser nicht löslich sind. Wird der unlösliche Rückstand des kieselsauren und des zirconsauren Alkalis, von welchem man die überstehende Flüssigkeit abgegossen hat, mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, so gelatinirt er, und das um so schneller, je mehr Kieselsäure er enthält. Die dann auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure wird, wie oben angegeben ist, weiter behandelt, um die darin enthaltene Zirconerde zu bestimmen. Die abgegossene Lösung des kieselsauren Alkalis wird nach der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure für sich abgedampft, um aus ihr die Kieselsäure abzuscheiden. Aus der von dem Gemenge von Kieselsäure und Zirconerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Zirconerde durch Ammoniak gefällt. Sie enthält die ganze Menge des Eisenoxyds, das im Zircon enthalten ist; nach dem Glühen wird sie deshalb durch Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, wobei häufig etwas Kieselsäure zurückbleibt, und das Eisenoxyd nach früher angeführten Methoden getrennt wird.

Es ist indessen zu bemerken, dafs die Zirconerde in Stücken wie man sie nach dem Glühen erhält, durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen nicht vollständig aufgelöst werden kann, und deshalb pulverisirt werden mufs, was immer, wenn das Reiben nicht unter Wasser geschieht, mit einem Verluste verknüpft ist, weshalb man nur einen gewissen Theil zum Versuche anwendet. Durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Fluorammonium läfst sich die in der Zirconerde enthaltene kleine Menge von Kieselsäure nach dem Glühen schwer entfernen.

Besser fast noch als durch kohlensaures Alkali läfst sich der Zircon durch Glühen mit einer Mengung von reiner kohlensaurer Kalkerde und von Chlorammonium nach der oben S. 658 angeführten Methode zersetzen. Man mengt den fein pulverisirten Zircon mit fünf Theilen kohlensaurer Kalkerde und $\frac{1}{2}$ Th. Chlorammonium und setzt das Gemenge in einem Platintiegel einer Rothglühhitze während ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunden aus. Die geglühte Masse wird auf die oben angeführte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Aber auch bei dieser Zersetzung enthält die ausgeschiedene Kieselsäure etwas Zirconerde, und die Zirconerde etwas Kieselsäure; beide werden durch

Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt. Potyka hat auf diese Weise den Zircon zerlegt und sehr genaue Resultate erhalten.

Die Zerlegung des Zircons vermittelst Fluorwasserstoffsäure gelingt nicht vollständig, so dafs sie nicht zu empfehlen ist. Auch selbst durch Fluorammonium wird der Zircon auch im fein geschlämmten Zustande nur theilweise zersetzt, selbst wenn die achtfache Menge des Salzes zur Zersetzung angewandt wird.

Die Trennung der Kieselsäure von der Zirconerde im Zircon gelingt nicht durch Schmelzen desselben mit saurem schwefelsaurem Kali, obgleich diese Methode der Zersetzung empfohlen worden ist. Sie ist nur eine sehr unvollkommene. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so enthält die ungelöste Kieselsäure noch über 25 Proc. Zirconerde. Durch ein erneutes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali werden derselben nur kleine Mengen von Zirconerde entzogen.

Einige der in der Natur vorkommenden Silicate, welche Zirconerde enthalten, können durch Säuren zersetzt werden, wie z. B. der Eudialyt und der Katapleït. Man wählt dann zur Zersetzung eine concentrirte Chlorwasserstoffsäure, durch welche der fein gepulverte Eudialyt eine Gelatine von Kieselsäure bildet. Aber selbst wenn dieselbe im Wasserbade nicht bis zur Trocknifs abgedampft worden ist, so enthält die ausgewaschene Kieselsäure noch eine bedeutende Menge von Zirconerde, so wie auch Eisenoxydul und Kalkerde. Es ist nicht versucht worden, ob der gepulverte Eudialyt durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen vollständig zerlegt werden kann.

Enthält ein Silicat neben der Zirconerde noch Niobsäure, wie der Wöhlerit, so ist die Trennung dieser Substanzen von einander schwierig. Da das Mineral sich durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, so hat man durch dieselbe die Zirconerde von der Kieselsäure und der Niobsäure getrennt. Es ist aber wohl zweckmäfsiger, die Trennung durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zu bewirken, welche Zersetzung indessen durch den bedeutenden Kalkerdegehalt des Minerals etwas erschwert wird. Wenn sich bei der Zerlegung die Kieselsäure und die Niobsäure vollständig abscheiden, so mufs man sie nach der S. 694 angegebenen Methode zu trennen suchen. In der von den beiden Säuren getrennten Flüssigkeit fällt man die Zirkonerde durch Ammoniak, erhitzt bis zur Vertreibung des freien Ammoniaks, fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und bestimmt sodann das Natron als schwefelsaures Natron.

Ist in einem Silicate neben Zirconerde Titansäure enthalten, wie wahrscheinlich in dem Oerstedtit, so ist die Analyse eines solchen Minerals, zumal wenn es sich nicht durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen läfst, sehr schwierig. Kann man durch Schwefelsäure die

Digitized by Google

Kieselsäure von der Zirconerde und der Titansäure trennen, so bietet die Scheidung beider Schwierigkeiten dar, die noch nicht überwunden sind (S. 329).

In Eisenerzen kann auch Zirconerde enthalten sein, sie findet sich dann in der Hohofenschlacke. Trennt man bei der Analyse die Thonerde von dem Eisenoxyd durch Kali, so bleibt die Zirkonerde beim Eisenoxyd.

Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde in kieselsauren Verbindungen. — Die meisten von den in der Natur vorkommenden Silicaten des Ceroxyds und der Yttererde sind im ungeglühten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbar, und die Kieselsäure wird durch diese Säure im gallertartigen Zustande ausgeschieden. Bisweilen aber gelatiniren diese Verbindungen auch im sehr fein gepulvertem Zustande selbst durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht eher, als bis das Ganze, wenn auch nur sehr mäfsig, erwärmt wird. Die ausgeschiedene Kieselsäure mufs sorgfältig auf ihre Reinheit untersucht werden, da sie oft mehr fremde Bestandtheile enthält, als die Kieselsäure aus anderen durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten.

Manche dieser Silicate lassen sich durch Säuren nur unvollkommen zerlegen, und auch die durch Säuren leicht zersetzbaren verlieren diese Eigenschaft durch Glühen, wobei gewöhnlich eine Lichterscheinung stattfindet. Sie müssen dann durch Glühen mit kohlensaurem Alkali auf die gewöhnliche Weise zersetzt werden, worauf dann die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die Kieselsäure auf bekannte Weise abgeschieden wird. Diese ist, nach Scheerer, stets röthlich gefärbt, so dafs man glauben sollte, sie enthalte Eisenoxyd. Sie wird aber durch Befeuchten mit Schwefelammonium nicht schwarz, und verliert auch ihre röthliche Farbe nicht durch lange fortgesetzte Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure. Wenn man sie mehrmals mit kohlensaurem Natron zusammenschmelzt, und das entstandene kieselsaure Natron in Wasser auflöst, so bleibt eine geringe Menge eines rothen Pulvers ungelöst zurück, welches der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure widersteht, und sich vor dem Löthrohr wie Cer verhält. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird es aber weifs, und es bleibt Kieselsäure ungelöst. Das rothe Pulver besteht aus Kieselsäure und Ceroxyd (oder vielleicht auch aus Lanthanoxyd).

Trennung der Thorerde in kieselsauren Verbindungen. — Der Thorit wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch erst beim gelinden Erwärmen. Die im Wasserbade abgedampfte Masse giebt eine Kieselsäure, die bei der Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron einen unlöslichen Rückstand hinterläfst, der

gegen 7 Procent von der Kieselsäure enthält. Er besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, ist aber nicht näher untersucht worden.

Findet sich in einem Silicat Thorerde neben Zirkonerde, so können beide nach Abscheidung der Kieselsäure leicht durch Oxalsäure getrennt werden (S. 329).

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Die Beryllerde bildet bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen vermittelst kohlensauren Alkalis mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure widerstehen. Diese bleiben nach der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurück und können dann durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali oder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden.

Trennung der Baryterde von der Kieselsäure. — Bei der Untersuchung des Feldspaths fand A. Mitscherlich, dafs bei der Behandlung einiger Arten desselben mit Fluorwasserstoffsäure ein geringer flockiger Niederschlag sich absetzte, der durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure sich löste. Er bestand aus Kieselfluorbaryum, das durch Schwefelsäure in schwefelsaure Baryterde verwandelt wurde. Die Menge der Baryterde im Feldspath beträgt ungefähr 1 Procent. Unstreitig hat man früher oft die schwefelsaure Baryterde, welche sich bei der Behandlung des Feldspaths mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure abgeschieden hat, für nicht zersetztes Mineralpulver gehalten.

Trennung der kieselsauren Verbindungen von einander, wenn sie gemengt vorkommen. Analyse der Gebirgsarten und der erdigen Meteorsteine. — Die Silicate, welche wir auf der Oberfläche unseres Erdkörpers finden, sind gröfstentheils mit einander zu mehr oder weniger grobkörnigen oder feinkörnigen Massen gemengt, und bilden die verschiedenen Gebirgsarten. Einige von ihnen, wie z. B. einige Arten des Granits sind so grobkörnig, dafs man ohne grofse Mühe die Gemengtheile von einander mechanisch trennen und einzeln untersuchen kann, andere hingegen sind so feinkörnig, dafs man selbst mit bewaffnetem Auge die Gemengtheile nicht richtig erkennen kann, so dafs es also ganz unmöglich ist, sie auch nur auf eine unvollkommene Weise von einander mechanisch zu sondern. Von dieser Art sind die verschiedenen Arten des Thonschiefers, die Phonolithe u. s. w. Bei anderen kann man wohl die Gemengtheile mit ziemlicher Sicherheit erkennen, und eine mechanische Sonderung derselben ist zwar öfters, wenn auch unvollständig möglich, oft aber auch ganz unmöglich, so z. B., wenn

Digitized by Google

sich die Gemengtheile nur durch Betrachtung dünner geschliffener Plättchen unter dem Mikroskop erkennen lassen.

Wenn in einer Gebirgsart die verschiedenen Silicate, die gemengt darin enthalten sind, selbst nicht mit bewaffnetem Auge mit Sicherheit erkannt werden können, so kann auch die chemische Analyse der ganzen Gebirgsart nur in einigen Fällen Aufschlufs über die Gemengtheile derselben verschaffen. Wenn aber die in der Gebirgsmasse gemengten Silicate ein verschiedenes chemisches Verhalten gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren zeigen, so ist es möglich, die durch Säuren leicht zersetzbaren von den durch Säuren schwer oder nicht zersetzbaren zu sondern und beide einzeln zu untersuchen. Hierdurch wird es in manchen Fällen möglich, vermöge der gefundenen Zusammensetzung, die in der Gebirgsmasse gemengten Silicate zu bestimmen.

Diesen Weg hat zuerst Chr. Gmelin bei der Analyse einiger Gebirgsarten eingeschlagen, deren Gemengtheile man nicht deutlich unterscheiden kann, des Phonoliths und der Basalte, dann Berzelius bei der Analyse der Meteorsteine, die aus einem Mineralgemenge bestehen, das vielen irdischen Gebirgsarten ähnlich ist, und nach diesen alle Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben.

Die Analyse der Gebirgsarten geschieht hiernach auf folgende Weise: Die Bergart wird am besten in einem Stahlmörser fein gepulvert, und das Pulver durch feinen Linon gebeutelt, oder auch in einem Achatmörser in kleinen Antheilen trocken äufserst fein gerieben, und dann bei 100° getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verliert. Es ist sehr bemerkenswerth, dafs sehr viele dieser Gebirgsarten, deren Ursprung man gewöhnlich für einen vulkanischen hält, und die wahrscheinlich in einem geschmolzenen Zustande gewesen sein müssen, Wasser enthalten, das nicht bei 100°, selbst nicht bei 120°, und oft erst bei einer höheren Temperatur ausgetrieben wird, die oft bis zum dunklen Rothglühen gesteigert werden mufs. Dieser Wassergehalt rührt dann von Mineralien oft zeolithartigen her, die sich durch die lange Einwirkung von Wasser, von Kohlensäure und anderen Agentien gebildet haben, zum Theil mit der Gebirgsart gemengt sind, zum Theil sich krystallisirt in den hohlen Räumen derselben abgeschieden haben. Diesen Wassergehalt bestimmt man in einem besonderen Theile des gut gemengten und bei 100° getrockneten Pulvers der Gebirgsart, indem man in einer Chlorcalciumröhre das Wasser auffängt; man überzeugt sich dann, ob es rein ist (S. 673). Dies ist sicherer, als die Bestimmung durch den Glühverlust, weil beim Glühen auch anderweitige Veränderungen der Substanz vor sich gehen können, die auf das Gewicht Einflufs haben. Dieses geglühte

Digitized by Google

Pulver wird bei der ferneren Analyse nicht mehr benutzt, wenn man eine gröfsere Menge der Gebirgsart zur Verfügung hat.

Ein anderer Theil des bei 100° getrockneten Pulvers, eine Quantität von 3 bis 4 Grammen, wird nach dem Wägen mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und unter öfterem Umrühren längere Zeit damit in Berührung gelassen. In den meisten Fällen wird dadurch ein Theil der Silicate zersetzt, und die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden, während ein anderer Theil der Silicate der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure mehr widersteht. Man wendet hierbei jedenfalls eine nicht zu concentrirte Säure an. Eine solche würde das schwerer zersetzbare Silicat der Gebirgsart etwas angreifen, was man möglichst zu verhüten suchen mufs. Es ist dies namentlich der Fall beim Basalt, in welchem der schwerer zersetzbare Theil aus Augit besteht, der leicht zersetzbare aus Olivin, und bisweilen aus zeolithartigen Bestandtheilen, so wie aus sehr geringen Mengen von Apatit. Ist der schwer zersetzbare Theil der Gebirgsmasse ein feldspathartiges Mineral, so kann (wenn dies nicht grade aus Labrador oder gar aus Anorthit besteht) eine etwas stärkere Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt werden, wie namentlich beim Phonolith, in welchem der schwer zersetzbare Theil Oligoklas oder Orthoklas, der leicht zersetzbare aber Nephelin ist. In den Meteorsteinen besteht der schwer zersetzbare Theil zum Theil aus Augit, der leichter zersetzbare aus Olivin. Bei diesen mufs eine schwächere Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewendet werden.

Durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Kieselsäure des leicht zersetzbaren Theils der Gebirgsart gewöhnlich gallertartig aus. Indessen, wie weiter unten gezeigt wird, hat man, und zwar mit einem günstigen Erfolge, auf diese Weise auch solche Gemenge von Silicaten zersetzt, in denen das leicht zersetzbare Silicat aus Olivin oder aus Anorthit bestand, welche man gewöhnlich zu den Mineralien rechnet, aus welchen durch Säuren die Kieselsäure nicht als Gallerte, sondern als Pulver abgeschieden wird. Es ist hierbei zu bemerken, dafs in diesen beiden Mineralien durch eine längere Einwirkung der Säuren die Kieselsäure sich ganz oder zum Theil im gallertartigen Zustand abscheiden kann, und dafs ein Olivin, welcher namentlich viel Eisenoxydul enthält, durch Säuren leicht gelatiniren kann.

Nach längerer Einwirkung der Säure dampft man darauf das Ganze im Wasserbade ein, und befeuchtet die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure. Dann setzt man Wasser hinzu und filtrirt das Ungelöste von dem Aufgelösten.

Ersteres besteht aus den durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzten Silicaten und aus der Kieselsäure der zersetzten. Beim Aus-

Digitized by Google

waschen ereignet es sich oft, dafs ein Theil des feinen Pulvers der nicht zersetzten Silicate mechanisch durchs Filtrum geht; wenn man aber dem Waschwasser wenige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure oder etwas Alkohol hinzufügt, so verhindert man dies gewöhnlich ganz. Es ist aber immer gut, das Waschwasser nicht in demselben Becherglase zu sammeln, in welchem die filtrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung der Basen enthalten ist.

Diese Flüssigkeit mit dem klaren Waschwasser wird nun so behandelt, wie die eines durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Silicats, von welcher die Kieselsäure geschieden ist.

Das Ungelöste wird darauf noch feucht mit einer Auflösung einer gröfsern Menge von kohlensaurem Natron gekocht, welches die abgeschiedene Kieselsäure der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Silicate auflöst, ohne auf die nicht zersetzten Silicate zu wirken. Diese Behandlung mit kohlensaurem Natron mufs mit einer gewissen Vorsicht geschehen, indem man immer darauf zu achten hat, dafs die Flüssigkeit kochend heifs auf das Filtrum gebracht wird. Sollte der Rückstand in der Schale noch sichtbar ausgeschiedene Kieselsäure enthalten, so kocht man mit einer neuen Auflösung von kohlensaurem Natron. Nachdem Alles auf das Filter gebracht und etwas mit kochendem Wasser ausgewaschen ist, spritzt man den Rückstand wieder in die Schale, kocht nochmals mit etwas kohlensaurem Natron aus, filtrirt durch dasselbe Filter und wäscht mit kochendem Wasser aus, bis das Filtrat kein Natron mehr enthält.

Die filtrirte alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten die Kieselsäure gallertartig oder vielmehr flockig ausgeschieden hat, wird mit dem Waschwasser vorsichtig vermischt, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und unter den Vorsichtsmaafsregeln, die oben, S. 639 angegeben sind, bis zur Trocknifs abgedampft. Man erhält auf diese Weise die Kieselsäure der durch Säuren zersetzten Silicate.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Natrons widerstanden hat, wird getrocknet. Er enthält bisweilen, wie z. B. beim Thonschiefer, Kohle und Ueberreste organischer Materien, wodurch er schwarz oder schwärzlich gefärbt ist. Die Menge derselben kann man annähernd durch den Gewichtsverlust bestimmen, wenn man das Pulver, nachdem es bei 100° oder 120° getrocknet worden ist, beim Zutritt der Luft glüht. Wenn zugleich noch Wasser darin enthalten sein sollte, so besteht der Gewichtsverlust aus Kohle und Wasser.

Durch das Gewicht der nicht zersetzten Silicate ergiebt sich das der durch Säure zersetzten.

Digitized by Google

Die nicht zersetzten Silicate werden nun auf gleiche Weise untersucht, wie es früher ausführlich beschrieben ist.

Dieser Gang der Untersuchung kann aber mit Vortheil und Sicherheit nur bei der Analyse der Gebirgsarten angewandt werden, deren nicht zersetzbarer Theil der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widersteht. Es ist aber schon Thl. I, S. 762 erwähnt worden, dafs eine strenge Grenze zwischen den Silicaten hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren nicht stattfindet, und dafs sehr viele in der Natur vorkommende Silicate, von denen häufig angenommen wird, dafs sie der Einwirkung der Säuren widerstehen, sich in sehr fein gepulvertem Zustande durch langes Digeriren und Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure theilweise, oder endlich auch wohl fast ganz zersetzen können.

Will man in dieser Beziehung sicher sein, so ist zu empfehlen, die Analyse zu wiederholen, aber dabei eine stärkere Chlorwasserstoffsäure anzuwenden und etwas länger zu erwärmen. Durch Vergleichung der Resultate erhält man ein Urtheil darüber, mit welcher Genauigkeit eine Trennung der Mineralien in dem vorliegenden Falle möglich ist.

Von den häufiger in der Natur, namentlich in Gebirgsarten vorkommenden Silicaten sind es vorzüglich der Feldspath, der Albit und der Oligoklas, welche am meisten der Einwirkung der Säuren widerstehen, und es sind daher nur die Gebirgsarten, in denen diese als nicht zersetzbare Silicate enthalten sind, welche nach der gegebenen Anleitung mit Sicherheit untersucht werden können. Dies sind vorzugsweise der Phonolith und die phonolithartigen Gebirgsarten, welche sich um so mehr zu einer Untersuchung nach der angeführten Methode eignen, als sie gewöhnlich mit Nephelin gemengt sind, der sehr leicht durch Säuren zersetzt wird, und bei dessen Zersetzung die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden wird. Aufser den phonolithartigen Gebirgsarten können besonders noch der sogenannte Nephelinfels, der aus Nephelin und Augit besteht, so wie auch die Basalte und die meisten erdigen Meteorsteine, welche wesentlich Augit und Olivin enthalten, auf diese Weise untersucht werden. Bei letzteren kann diese Methode der Zersetzung besonders deshalb angewandt werden, weil der in ihnen enthaltene Olivin, der viel Eisenoxydul enthält, mit Säuren gelatiniren kann. Man hat bei der Analyse derselben Resultate erhalten, aus welchen mit Bestimmtheit hervorgeht, dafs wirklich in den untersuchten Gemengen die genannten Mineralien enthalten sind.

Sind aber in der Gebirgsart Silicate enthalten, welche schwierig und nur theilweise durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt werden, und deren Kieselsäure sich nicht gallertartig, sondern pulverförmig ausscheidet, so kann man nicht mit Sicherheit wissen, ob der

zersetzte Theil des Silicats dieselbe Zusammensetzung hat, wie der nicht zersetzte. Wir wissen nur, dafs nach Heidepriem sehr reiner, farbloser Diopsid, der sich höchst schwer in sehr fein gepulvertem Zustande durch langes Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure zum Theil zersetzt, im zersetzten Theile dieselbe Zusammensetzung hat, wie im unzersetzten; aber bei sehr vielen anderen Silicaten ist dies gewifs nicht der Fall.

In solchen Fällen giebt eine auf die beschriebene Weise ausgeführte Analyse über die Gemengtheile der Gebirgsart keinen weitern Aufschlufs, als eine Analyse der Gebirgsart als Ganzes, ausgeführt wie die Analyse eines durch Säuren nicht zersetzbaren Silicats. Wenn man dann vorher durch eine mineralogische Untersuchung mit bewaffnetem Auge, wenn auch nicht mit grofser Zuverlässigkeit, die Gemengtheile der Gebirgsart zu bestimmen versucht hat, so kann leicht das Resultat der chemischen Analyse nicht nur diese Vermuthungen bestätigen oder widerlegen, sondern man kann dadurch auch im ersteren Falle sehr oft das Verhältnifs der Gemengtheile in der untersuchten Gebirgsart berechnen. Enthält z. B. nur das eine Silicat, das man durch die mineralogische Bestimmung zu erkennen geglaubt hat, Thonerde oder Magnesia, oder ein Alkali, die anderen Silicate der Gebirgsart aber nicht, so kann aus der Menge dieser Bestandtheile, die durch die Analyse sich ergeben hat, die Menge des magnesia- oder alkalihaltigen Silicats bestimmt werden.

Besteht z. B. eine Gebirgsart aus Augit und Labrador (ersterer ist ein Silicat von Kalkerde, Magnesia und Eisenoxydul, letzterer ein Silicat von Thonerde, Kalkerde, Natron und etwas Kali), so sind beide Mineralien durch Säuren schwer zersetzbar, und die Kieselsäure scheidet sich bei beiden nicht im gallertartigen, sondern mehr im pulverförmigen Zustande ab. Wenn auch der Labrador leichter durch Säuren zersetzt wird, als der Augit, so ist dieser Unterschied in der Zersetzbarkeit nicht so grofs, dafs man sie zur Trennung beider benutzen kann. Wenn man das Ganze analysirt hat, so kann man aus der Thonerde die Menge des Labradors berechnen, wenn man annimmt, dafs in demselben der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure doppelt so grofs ist als der der Thonerde, und sechsmal so grofs als der der Kalkerde und der Alkalien zusammengenommen, so dafs diese sich unter einander verhalten wie 6 : 3 : 1. Man mufs daher zu den durch die Untersuchung gefundenen Alkalien so viel Kalkerde hinzurechnen, dafs der Sauerstoffgehalt dieser Basen zusammengenommen ein Drittel von dem der gefundenen Thonerde ist, und noch so viel Kieselsäure hinzurechnen, dafs ihr Sauerstoffgehalt das Doppelte von dem der gefundenen Thonerde ist. Bleibt nun so viel Kieselsäure übrig, dafs der Sauerstoffgehalt derselben das Doppelte ist von dem der gefun-

Digitized by Google

denen Magnesia, des Eisenoxyduls und der übrig gebliebenen Kalkerde, so war das mit dem Labrador in der Gebirgsart gemengte Silicat Augit.

Diese Berechnung wird aber ganz unzuverlässig, wenn der Augit etwas Thonerde enthält, und in der That enthält jeder in den Doleriten und den Basalten vorkommende Augit Thonerde als wesentlichen Bestandtheil. In diesem Falle mufs man die Gebirgsart so lange mit starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, bis endlich der leichter sich zersetzende Labrador sich ganz zersetzt hat, wobei auch immer ein Theil des Augits zerlegt wird. Das Ungelöste behandelt man mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, um die Kieselsäure der zersetzten Silicate aufzulösen, und analysirt genau das ungelöst gebliebene Silicat, das aus dem thonerdehaltigen Augit besteht. Nach der Zusammensetzung des letzteren berechnet man die Menge des zersetzten Augits; die übrigen Bestandtheile werden dann aus Labrador bestehen. — Besser aber ist es jedenfalls, wenn es angeht, dafs man so viel von dem Augit aus der Gebirgsmasse herauszulösen sucht, als zu einer Analyse nöthig ist, und diese Menge dann besonders analysirt.

Bei den chemischen Analysen der Gebirgsarten hat man genau zu untersuchen, ob aufser Silicaten nicht noch andere Substanzen vorhanden sind. Es sind dies besonders Einmengungen von kohlensauren Erden, von Magneteisenstein und von Apatit.

Wenn kohlensaure Erden, namentlich kohlensaure Kalkerde in der Gebirgsart sind, so ist diese schon in einem Zustande der Zersetzung und die ganze Menge der kohlensauren Kalkerde rührt nach Bischof in den Gebirgsarten nur von Zersetzung her. Die kohlensauren Erden lösen sich, namentlich im fein gepulverten Zustande, in der zur Zersetzung angewandten Säure unter Brausen auf. Man kann die Menge der Kohlensäure in einem Apparate, wie er später (bei der quantitativen Bestimmung dieser Säure) beschrieben werden wird, finden, und daraus die Menge der kohlensauren Kalkerde berechnen, wenn die Kohlensäure in dieser Verbindung vorhanden war. Oder, wenn sonst keine Kalkerde in den übrigen Gemengtheilen der Gebirgsart enthalten ist, kann man die Menge der kohlensauren Verbindungen aus der der gefundenen Kalkerde bestimmen.

Magneteisenstein ist in sehr vielen Gebirgsarten enthalten, die sonst nur aus Silicaten bestehen, und er ist oft so fein eingesprengt, dafs er nicht, wenigstens lange nicht vollständig, durch einen Magneten aus der gepulverten Verbindung gezogen werden kann. Bei der Behandlung der Gebirgsart mit Chlorwasserstoffsäure löst er sich mit den Basen des zersetzbaren Silicats auf, besonders wenn das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs verdampft worden ist, obgleich er

Digitized by Google

sonst in Chlorwasserstoffsäure etwas schwerlöslich ist. Enthält das Silicat sonst kein Eisen, so kann man aus dem gefundenen Eisengehalte die Menge des Magneteisensteins berechnen. — Da aber Eisen in sehr vielen, oder in den meisten Silicaten, und namentlich auch in solchen enthalten ist, die wenigstens zum Theil durch Säuren zersetzt werden, wie in den meisten Augiten, so mufs zur Bestimmung des Magneteisensteins die Menge des Eisenoxyduls und Eisenoxyds auf S. 698 angegebene Weise ermittelt werden.

Wenn neben Eisenoxyd und Eisenoxydul noch Schwefelmetalle vorhanden sind, so wird durch die letztern die Menge des Eisenoxyduls in der Lösung vergröfsert, weil eine saure Lösung von Eisenoxyd, indem dieses in Eisenoxydul übergeht, Schwefelmetalle oxydirt meist unter Bildung von Schwefelsäure. Wenn die Zusammensetzung des vorhandenen Schwefelmetalls bekannt ist, so reicht es häufig aus, in einem Theil der durch Kochen der Gebirgsart mit Chlorwasserstoffsäure unter Luftabschlufs erhaltenen Lösung die gebildete Schwefelsäure zu bestimmen, um darnach die in einem andern Theil der Lösung bestimmte Menge Eisenoxyd zu corrigiren.

Apatit ist, freilich oft in sehr kleiner Menge, in fast allen Gebirgsarten, in gröfserer Menge namentlich in den meisten Basalten, enthalten, in denen er aber meistentheils nicht sichtlich zu erkennen ist. Bei der Untersuchung irgend einer Gebirgsart mufs man nicht unterlassen, einen Theil derselben in gepulvertem Zustande mit Salpetersäure zu digeriren, und einen Theil der filtrirten salpetersauren Lösung vermittelst molybdänsauren Ammoniaks auf Phosphorsäure zu prüfen. Ueberzeugt man sich durch dieses Reagens, dafs die Menge der Phosphorsäure nicht gar zu unbedeutend ist, so wird man gewöhnlich auch in dem anderen Theile der salpetersauren Lösung vermittelst salpetersauren Silberoxyds eine Fällung von Chlorsilber erhalten, weil in dem Apatit Chlorcalcium und Fluorcalcium neben phosphorsaurer Kalkerde enthalten sind.

Es ist wichtig, bei Untersuchung von Gebirgsarten auch den Apatit zu bestimmen, wenn er in nur etwas bedeutender Menge darin enthalten ist. Zu dem Zwecke mufs man auf früher angegebene Weise die Phosphorsäure, das Chlor und das Fluor bestimmen.

Was die Meteorsteine betrifft, so verhalten sie sich den irdischen Gebirgsarten sehr ähnlich. Nur darin unterscheiden sie sich, dafs sie gewöhnlich nicht, wie diese, Metalloxyde enthalten, sondern Einmengungen von metallischem Eisen, das Nickel und sehr geringe Mengen von Kobalt, Zinn, Kupfer, Schwefel und Phosphor enthält, so wie oft geringe Mengen von Schwefeleisen. (In einigen Meteorsteinen ist indessen bestimmt auch Magneteisenstein enthalten wie z. B. in dem von Lontalax und von Bishopville.) Zerstöfst man den Stein zu einem

gröblichem Pulver, so kann das Nickeleisen mit einem Magnet ausgezogen und unter Wasser von der sichtlich anhängenden Steinsubstanz abgewaschen werden, so dafs die Eisentheilchen fast silberweifs zurückbleiben. Indessen schliefsen dieselben in ihren Vertiefungen und Höhlungen noch viel Steinsubstanz ein, welche bei der Auflösung des Eisens theils zersetzt, theils abgelagert wird. Die mechanische Scheidung durch den Magneten scheint zwar leicht zu sein, läfst sich aber durchaus nicht ganz vollständig bewirken. Um das Meiste, was dem Magnete folgen kann, durch denselben auszuziehen, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man stöfst den Stein erst zu einem groben Pulver, und zieht aus diesem das Magnetische unter Wasser aus. Wenn dem Magnete nichts mehr folgen will, reibt man den Rückstand zu feinem Pulver, und behandelt dasselbe abermals unter Wasser mit dem Magnete, wodurch man wiederum eine kleine Menge magnetischer Theile erhält. Der Rückstand wird dann geschlämmt. Er enthält noch eine sehr kleine Menge von Schwefeleisen, die mechanisch nicht zu scheiden ist und dem Steinpulver eine dunkle Farbe ertheilt.

Dieses Steinpulver wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzt; es entwickelt sich dabei ein schwacher Geruch von Schwefelwasserstoff, herrührend von der Zersetzung der geringen Menge des nicht zu trennenden Schwefeleisens. Durch die Säure wird wie bei den irdischen Gebirgsmassen ein Silicat des Meteorsteins zersetzt, und die Kieselsäure daraus im mehr oder weniger gallertartigen Zustande ausgeschieden, während ein anderes Silicat der Zersetzung durch Säure widersteht. Die fernere Untersuchung ist dann die nämliche, wie die der irdischen Gebirgsmassen.

Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs in dem durch Säuren nicht zersetzten Theile oft etwas Chromeisenstein enthalten sein kann. Nachdem man daher in diesem Theile durch Kochen mit kohlensaurem Natron die Kieselsäure des zersetzten Theils abgeschieden, das durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzte Silicat durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium zerlegt, und das Fluor vollständig durch Schwefelsäure verjagt hat, bleibt nach Auflösung der schwefelsauren Basen der Chromeisenstein unangegriffen zurück. Man zerlegt ihn durch längeres Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, wie es S. 379 angegeben ist. — Hat man dagegen den durch Säuren nicht zersetzten Theil durch kohlensaures Alkali oder durch ein Gemenge von Chlorammonium und von kohlensaurer Kalkerde zerlegt, so findet sich der Chromeisenstein in der abgeschiedenen Kieselsäure, und theilt derselben im feuchten Zustand eine graue Farbe mit; getrocknet erscheint sie aber, wegen der geringen Menge des Chromeisensteins weifs. Derselbe bleibt ungelöst

Digitized by Google

zurück, wenn die Kieselsäure durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aufgelöst wird. Berzelius hat in diesem Chromeisenstein immer etwas Platin gefunden, welches aber sichtlich von den Platintiegeln herrührte, in welchen die Zersetzung bewerkstelligt worden war. Es enthielt aber aufserdem immer Zinnoxyd. Durch Schmelzen mit den starken Basen ist ein sehr geringer Theil dieses Chromeisenssteins zersetzt worden; man findet deshalb eine äufserst geringe Spur vom Chromoxyd beim Eisenoxyd, wenn dies aus der chlorwasserstoffsauren Lösung der zersetzten Masse abgeschieden wird.

Das Schwefeleisen ist in den Meteorsteinen theils als reines Schwefeleisen, FeS, theils als Magnetkies Fe^7S^8 enthalten. Beide zersetzen sich durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, letzterer hinterläfst aufserdem bei der Auflösung etwas Schwefel. Die Bestimmung des entweichenden Schwefelwasserstoffs wird, wie S. 475 angegeben ist, ausgeführt, die des Schwefels überhaupt oder des Schwefels in dem Rückstande durch Oxydation zu Schwefelsäure (S. 457).

Bei der Untersuchung des Nickeleisens, welches durch den Magneten abgeschieden worden, ist noch zu bemerken, dafs es noch eine kleine Menge des Steinpulvers enthält, dessen Bestandtheile bei der Untersuchung ebenfalls abgeschieden und bestimmt werden müssen. Man übergiefst es daher mit Königswasser, und digerirt es damit, bis es vollständig zersetzt ist. Das Ganze wird im Wasserbade abgedampft, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet. Nach dem Zusetzen von Wasser bleibt etwas Kieselsäure zurück, die abfiltrirt wird. In der filtrirten Flüssigkeit fällt man zuerst die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum, und entfernt darauf die überschüssige Baryterde durch etwas Schwefelsäure. Dann behandelt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer und Zinn als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, welche man durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel von einander trennen kann. In der filtrirten Flüssigkeit oxydirt man das Eisenoxydul durch Salpetersäure oder durch etwas chlorsaures Kali zu Eisenoxyd, und fällt dasselbe vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak. Es fällt gemeinschaftlich mit der durch Oxydation des Phosphors entstandenen geringen Menge von Phosphorsäure und mit etwas Nickeloxyd. Löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, fällt wieder mit Ammoniak und wiederholt man diese Operation noch ein oder zwei Mal, so ist das Nickeloxyd vom Eisenoxyd getrennt. Der getrocknete Niederschlag wird mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, und dadurch das Eisenoxyd von der Phosphorsäure getrennt. — In

Digitized by Google

der vom Eisenoxydniederschlage getrennten Flüssigkeit sind aufser Nickeloxyd und Kobaltoxyd noch geringe Mengen von Kalkerde und von Magnesia enthalten. Man erhitzt die Lösung, um das freie Ammoniak zu vertreiben, löst einen entstandenen Niederschlag durch möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, setzt essigsaures Natron hinzu, sättigt mit Schwefelwasserstoffgas und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Neutralisirt man nun nahezu mit Ammoniak, sättigt nochmals die kalte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas und erhitzt einige Zeit, so ist alles Nickel und Kobalt ausgefällt, während Kalkerde und Magnesia aufgelöst bleiben.

Untersuchung der Ackererden.

Die Ackerden bestehen aus einem mehr oder minder feinkörnigem Gemenge von Sand, von kohlensauren Erden, besonders kohlensaurer Kalkerde, von mehr oder weniger zersetzten Silicaten, besonders Thon, und von Eisenoxydhydrat, zuweilen Schwefelkies enthaltend, mit organischen Substanzen und Salzen von Ammoniak, Kali, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. Von grofsem Einflufs auf die Fruchtbarkeit eines Bodens ist es, ob die überhaupt vorhandenen Bestandtheile in mehr oder weniger leicht löslichen und zersetzbaren Verbindungen im Boden enthalten sind. Um dies festzustellen, mufs die Ackererde mit Wasser und mit Säuren behandelt werden, ähnlich wie die Gebirgsarten (S. 703). Die dadurch zu erhaltenden Resultate sind aber in hohem Grade abhängig von der Art der Ausführung dieser Operationen, so dafs der Umfang, in welchem ein Vergleich zweier Bodenarten auf Grund einer chemischen Untersuchung zulässig ist, wächst mit der Gleichmäfsigkeit der chemischen Behandlung. Es ändert sich ferner die Beschaffenheit der Ackererde mit der Tiefe, und endlich mufs man sich entscheiden, bis zu welcher Gröfse des Korns man die einzelnen Theile der Erde zur Analyse verwenden will. In den erwähnten Beziehungen sind von E. Wolf in Uebereinstimmung mit mehreren Agrikulturchemikern in einem „Entwurf zur Boden-Analyse“ Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 3, S. 85 ganz bestimmte Vorschläge gemacht, die bei jeder Boden-Analyse berücksichtigt werden sollten, wenn nicht ein bestimmter Grund zur Abweichung vorliegt.

Aufnahme und Vorbereitung des Bodens. — Die obern 30 Centimeter des Bodens werden als Ackerkrume, die folgenden 30 Centimeter als Untergrund bezeichnet. Zur Entnahme der Ackerkrume läfst man an verschiedenen Stellen viereckige Löcher graben von 30 Centimeter Tiefe und etwa 30 Centimeter im Quadrat mit senkrechten Seitenwänden und möglichst horizontaler Bodenfläche, und nimmt sodann in jedem Loche von der einen Seitenwand einen senk-

Digitized by Google

rechten, überall gleich mächtigen Abstich als Bodenprobe. Im Allgemeinen möchten zu einer ziemlich vollständigen Untersuchung des Bodens 5 Kilogramm genügen. Die entnommene Probe wird zunächst lufttrocken gemacht (im Sommer an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, im Winter im Trockenschrank bei 30° bis 50°), wobei man die zusammengebackenen Stücke mit der Zeit immer mehr zertheilt, dann gewogen und gesiebt, zuletzt durch ein Blechsieb mit 3 Millimeter weiten Löchern. Die zurückgebliebenen Steine und Steinchen verschiedener Gröfse und die Fasern werden nach gelindem Abreiben mit Wasser abgewaschen, getrocknet und nach dem Sortiren gewogen. Die abgesiebte Feinerde läfst man einige Tage an einem dunst- und staubfreien Orte bei mittlerer Temperatur in dünnen Schichten ausgebreitet liegen und bringt sie sodann in gut verschliefsbare Gläser.

Zur Ermittelung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes trocknet man eine gewogene Menge der Feinerde bei 125° in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht, und verbrennt dann die organischen Substanzen durch längeres Glühen an der Luft unter fleifsigem Umrühren.

Da durch das Glühen die kohlensauren Erden Kohlensäure verlieren, so beträpfelt man nach dem Erkalten das Ganze mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und behandelt es, wie es S. 35 bei der kohlensauren Kalkerde beschrieben ist. Der Gewichtsverlust besteht indessen nicht blofs in organischen Substanzen, sondern er schliefst auch den Gehalt an Ammoniak und den Ersatz der Salpetersäure durch Kohlensäure ein.

Bestimmung der Kohlensäure. — Aus einer gewogenen Menge der Feinerde, je nach dem Gehalt des Bodens an kohlensauren Salzen mehr oder weniger, wird durch Behandeln mit Säure die Kohlensäure entwickelt und auf eine der später bei der Kohlensäure beschriebenen Methoden bestimmt, am zweckmäfsigsten durch die Gewichtszunahme eines Absorptionsapparats.

In Wasser lösliche Substanzen. — Man übergiefst 500 Grm. Feinerde in einer Flasche mit 1500 CC. Wasser (minus derjenigen Menge Wasser, welche als Feuchtigkeit schon vorhanden ist), schüttelt häufig und filtrirt nach dreimal 24 Stunden 750 CC. Flüssigkeit klar ab. Ein vollständiges Erschöpfen der Feinerde mit Wasser ist kaum möglich und würde jedenfalls zu viel Wasser und Zeit erfordern. Soll in der Lösung das Chlor und die Schwefelsäure bestimmt werden, so dampft man einen gemessenen Theil etwa 250 CC. unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron ein, verbrennt die organischen Substanzen durch gelindes Glühen, zieht mit Wasser aus, und bestimmt in einem Theile der Lösung die Schwefelsäure, in dem andern das Chlor. Den Rest der ursprünglichen Lösung dampft man im Wasser-

bade in einer kleinen Platinschale ab, trocknet bei 125°, wägt, bestimmt den Glühverlust wie oben, und behandelt, wenn man den Rückstand weiter untersuchen will, denselben wie ein durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbares Silicat.

Will man die Feinerde mit andern Lösungsmitteln z. B. kohlensaurem Wasser, verdünnten Lösungen von Ammoniaksalzen, Essigsäure, behandeln, so kann man auf ähnliche Weise verfahren.

In Chlorwasserstoffsäure lösliche Substanzen. — Der mit Chlorwasserstoffsäure zu behandelnde Boden darf nicht vorher geglüht werden, um die organischen Substanzen zu zerstören, weil durch das Glühen ein Theil der Silicate aufgeschlossen werden würde. 450 Grm. Feinerde werden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 CC. concentrirter Chlorwasserstoffsäure (sp. Gewicht 1,15 entsprechend 30% HCl) unter den nöthigen Vorsichtsmaafsregeln übergossen. Für je 5 Proc. kohlensauren Kalk, welche die Erde enthält, werden 50 CC. Chlorwasserstoffsäure mehr genommen, und alsdann das gröfsere Volumen bei dem Abmessen der betreffenden Lösung berücksichtigt. Man läfst die Erde mit der Säure unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang in Berührung und giefst sodann von der Flüssigkeit 1000 CC. möglichst klar ab, welche also ungefähr einer aus 300 Grm. Boden dargestellten Lösung entsprechen. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt man, dampft das Filtrat, zuletzt unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, zur Trocknifs ein, behandelt den Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Kieselsäure und verdünnt die Lösung bis auf 500 oder 1000 CC. In einem Fünftel derselben bestimmt man die Schwefelsäure. Zwei Fünftel werden verwendet zur Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul, Kalkerde, Magnesia und Alkalien, wie S. 646 angegeben ist. Die Alkalien werden wegen der Gegenwart von Schwefelsäure vor dem Wägen in Schwefelsäure-Salze übergeführt. Sollten in der Lösung befindliche organische Substanzen bei der Analyse störend einwirken, so dampft man in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab, und erhitzt den Rückstand einige Zeit bis zur dunkelsten Rothgluth. Die durch Kohle gefärbte Masse kocht man mit starker Chlorwasserstoffsäure, filtrirt nach Zusatz von Wasser und verbrennt das Filter mit dem Rückstand in der Platinschale vollständig. Durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und vorsichtiges Verdampfen der freien Säure erreicht man es, dafs sich Alles in der Schale in wenig Chlorwasserstoffsäure und Wasser auflöst. Dann bringt man die chlorwasserstoffsaure Lösung in die Schale zurück, vertreibt die überschüssige Säure durch Eindampfen und verfährt wie gewöhnlich. In den übrigen zwei Fünfteln der Lösung wird die Phosphorsäure bestimmt, am bequemsten durch eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak

Digitized by Google

in Salpetersäure (S. 518), von welcher man eine nicht zu geringe Menge hinzufügt.

Will man den Boden auch mit heifser Chlorwasserstoffsäure behandeln, so genügt dazu eine geringere Menge desselben, da durch die heifse Säure durchschnittlich eine fünf- bis sechsmal gröfsere Menge von Alkalien und auch weit mehr Eisenoxyd und Thonerde gelöst wird, als durch die kalte Säure. 150 Grm. der Feinerde werden in einem geräumigen Kolben mit 300 CC. concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen (für je 3% kohlensaurer Kalkerde nimmt man 10 CC. Säure mehr), eine Stunde lang mäfsig damit gekocht, mit etwa einem gleichen Volumen heifsen Wassers verdünnt und auf ein Filter gebracht. Der Rückstand wird im Kolben dreimal mit Wasser ausgekocht und dann auf dem Filter mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Verwendung der Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure zur Bestimmung der einzelnen Stoffe kann auf ähnliche Weise wie oben geschehen.

Der ausgekochte Rückstand wird mit dem Filter getrocknet, möglichst sorgfältig davon getrennt und gewogen. Das Filter verbrennt man für sich und wägt den Rückstand. Eine gewogene Menge der sorgsam gemischten getrockneten Masse wird geglüht und wieder gewogen. In einer zweiten gewogenen Portion von etwa 10 Grm. bestimmt man durch wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronhydrat die lösliche Kieselsäure (S. 706)

Eine dritte gewogene Portion je nach dem Thongehalt etwa 5 bis 15 Grm., erhitzt man mit dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure allmälig, bis die überschüssige Säure beinahe verdampft und der Rückstand trocken geworden ist. Man erwärmt ihn einige Zeit mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure und zieht ihn mit heifsem Wasser aus. Die saure filtrirte Lösung kann aufser der Thonerde des zersetzten Thons noch alle Basen, welche in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge vorhanden waren, und auch Phosphorsäure enthalten, und wird auf die gewöhnliche Weise untersucht. Aus dem Rückstand wird die lösliche Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronhydrat ausgezogen und bestimmt; das in kohlensaurem Natron Unlösliche wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Dieser Rückstand besteht aus Sand und Trümmern von feldspathartigen und andern Mineralien, die der Einwirkung starker Säuren widerstehen. Nach dem feinen Pulvern kann er wie ein schwer zersetzbares Silicat untersucht werden.

Zur Bestimmung des Gesammtgehalts des Bodens an Schwefel trocknet man eine gewogene Menge der Feinerde in einer Platinschale mit einer Auflösung von reinem Salpeter ein, und erhitzt vorsichtig,

Digitized by Google

bis die organische Substanz verbrannt ist. Den Rückstand behandelt man zuerst mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoffsäure, dampft Alles in einer Porzellanschale ab zur Abscheidung der Kieselsäure und fällt aus der stark verdünnten Auflösung schwefelsaure Baryterde.

Will man die Menge der sogenannten Huminkörper bestimmen, so kocht man unter Ersetzung des verdampfenden Wassers eine gewogene Portion der Feinerde mit einer Auflösung von Kalihydrat längere Zeit und wäscht den Rückstand aus. Die filtrirte braune Lösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so dafs sie dadurch schwach sauer wird. Es erfolgt hierdurch ein brauner flockiger Niederschlag, den man auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filter sammelt, auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Darauf verbrennt man denselben und zieht die Asche von seinem Gewichte ab. Es ist jedoch zu bemerken, dafs man auf diese Weise die Menge des Humus nicht vollständig erhält.

Die Menge des Kohlenstoffs in der Ackererde wird bestimmt, wie dies später bei der Analyse organischer Substanzen angegeben ist, am zweckmäfsigsten wohl durch Kochen mit Chromsäure und Schwefelsäure. Durch Abziehen der schon ermittelten Kohlensäure im Boden erhält man die aus dem Humus entstandene, und durch Multiplication mit 0,471 den wasserfreien Humus, wenn man annimmt, dafs derselbe 58% Kohlenstoff enthält.

Die Bestimmung des Gesammtgehalts an Stickstoff, des Ammoniaks und der Salpetersäure wird nach später zu beschreibenden Methoden ausgeführt.

Schlämm-Analyse des Bodens. — Das Sortiren der Feinerde in mehr oder minder feine Bestandtheile geschieht durch Sieben und Schlämmen. Das Schlämmen wird am besten nach einem von Schöne angegebenen Verfahren vorgenommen.

Der dazu nöthige Schlämmtrichter ist nebenbei in $\frac{1}{10}$ natürlicher Gröfse dargestellt. Der cylindrische Theil BC, der Schlämmraum, ist 10 Cm. lang und hat einen innern Durchmesser von möglichst genau 5 Cm. Er soll auf dieser Länge rein cylindrisch sein. An ihn schliefst sich der 50 Cm. lange conische Theil CD an. Es kommt viel darauf an, dafs der Durchmesser an seinem unteren Ende bei D im Lichten in keinem Fall gröfser als 5 Mm., aber auch nicht kleiner als 4 Mm. ist. Gleiche Gröfse soll der innere Durchmesser in der rein halbkreisförmigen Biegung DEF haben, wie auch das Ende F der durch einen übergeschobenen Schlauch mit dem Trichter verbundenen Zuflufsröhre FG, welche nach oben hin weiter aber nicht enger sein darf.

Die in den Hals des Trichters mit einem Kautschuckpfropfen eingesetzte Abflufsröhre $HIKL$ ist aus einer Barometerröhre von mög-

Digitized by Google



lichst genau 3 Mm. Durchmesser angefertigt. Der Winkel bei *I* darf nicht gröfser als 40 bis 50° sein, die Biegung selbst mufs kurz sein, ohne dafs das Innere der Röhre verengt ist. Die Ausflufsöffnung befindet sich an der tiefsten Stelle der Biegung *K* möglichst in der Achse des Schenkels *KL*, und ist so angebracht, dafs der ausfliefsende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist. Form und namentlich Gröfse der Oeffnung sind sehr wichtig. Sie soll kreisförmig sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Mm. haben. Kleiner als $1\frac{1}{3}$ Mm. und gröfser als $1\frac{2}{3}$ Mm. darf letzterer nicht sein. Der senkrechte Schenkel *KL*, etwas über 1 Meter lang, dient zum Messen des Drucks unter dem das Wasser bei *K* ausfliefst und ist mit einer Theilung versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Theilung ist von 1 bis 10 Cm. in Mm., von 10 bis 50 Cm. in $\frac{1}{2}$ Cm. und darüber in ganzen Cm.

Die angegebenen Dimensionen des Trichters und der Abflufsröhre haben sich durch längeres und sorgfältiges Ausprobiren als die passendsten ergeben für die gewöhnliche Schlämmanalyse des Bodens. Mit ihnen verfügt man über Geschwindigkeiten im Schlämmraum von etwa 0,2 Mm. an bis zu 4 Mm. Selbstverständlich kann man sie nach Bedürfnifs abändern, und die Abänderung kann einmal den Durchmesser im Schlämmraum (der jedoch nicht gröfser als 5 Cm. gewählt werden darf) oder die Gröfse der Ausströmungsöffnung gleichzeitig mit der Weite des Abflufsrohrs betreffen. Im Uebrigen sind aber alle Dimensionen und Formen so einzuhalten, wie es angegeben ist.

Das Zuflufsrohr *G* wird durch eine Leitung, in welche ein gut geschliffener Hahn mit nicht zu enger Oeffnung und etwas langem Griff zur Regulirung des Wasserzuflusses eingeschaltet ist, mit einem Wasser-Reservoir verbunden, welches bei etwa 25 Liter Inhalt höchstens 10 Cm. hoch sein darf. Besser noch ist ein Blechgefäfs nach Art der Mariotte'schen Flasche. Dasselbe kann ein 50 Cm. langer, 25 Cm. breiter und 20 Cm. hoher allseitig geschlossener Kasten sein, welcher oben eine luftdicht verschliefsbare, zum Nachfüllen bestimmte Oeffnung und aufser dem im Boden befindlichen mit der Leitung zu verbindenden Tubus noch einen Tubus ganz unten in der vordern Seitenfläche hat. In letzterem steckt vermittelst eines Korkes eine senkrecht nach oben gebogene Glasröhre, durch welche beim Aus-

Digitized by Google

fliefsen des Wassers die Luft in den geschlossenen Raum eintritt, und welche beim Nachfüllen zugleich als Wasserstandszeiger dient.

Vor der Benutzung eines solchen Schlämmapparats ist es nöthig festzustellen, in welcher Weise die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmraum abhängt von dem Stand des Wassers in dem Druckmesser. Die Geschwindigkeit v (Cm.) ergibt sich dadurch, dafs die Ausflufsmenge Q (CC.) in einer Secunde dividirt wird durch den Inhalt I (□Cm.) des Querschnitts des Schlämmraums. Zur Bestimmung des letztern mifst man das Volumen Wasser (in CC.), welches das Niveau im Schlämmraum von einer Marke bis zu einer zweiten erhöht, und mifst den Höhenunterschied (in Cm.) der beiden Marken. Das Volumen dividirt durch die Höhe giebt den Inhalt eines mittlern Querschnitts des Schlämmraums. Durch Bestimmung der Ausflufsmengen bei verschiedenem Stande des Wassers h im Druckmesser hat Schöne festgestellt, dafs mit hinreichender Genauigkeit $Q = M\sqrt{h - C}$; M und C sind zwei Constanten, die nur von der Beschaffenheit des Apparats abhängen, und zwar M hauptsächlich von der Ausflufsöffnung, C von der Weite des Druckmessers. Zur Ermittelung derselben macht man zwei Beobachtungen, die eine bei kleinem h bei etwa 2 Cm., die andere bei grofsem.

Was endlich die Abhängigkeit der Gröfse der in diesem Apparate noch abgeschlämmten Partikeln von der Geschwindigkeit des aufsteigenden Wasserstroms im Schlämmraum betrifft, so läfst sich, wie Schöne durch besondere Versuche mit Quarzsand ermittelt hat, dieselbe innerhalb der Grenzen $v = 0{,}1$ und $v = 12$ Mm., wenn d den mittleren Durchmesser der Partikeln bezeichnet, durch die Formel $d = 0{,}0314\ v^{\frac{7}{11}}$ mit ausreichender Genauigkeit ausdrücken (d und v in Mm. gemessen). Fertigt man sich eine Tabelle der zusammengehörigen Werthe von h, v und d an, so kann man in einigen Augenblicken den Apparat so einstellen, dafs er das gewünschte Schlämmprodukt liefert.

Der Ausführung der Schlämmanalyse von natürlichen Bodenarten mufs in gewissen Fällen eine besondere Behandlung der Probe, wozu man etwa 30 Grm. Feinerde verwendet, vorausgehen. Ist die letztere reich an Humus, so mufs die organische Substanz vorher möglichst fortgeschafft werden. Bei Sandboden kann dies durch Verbrennen erreicht werden; bei Thonboden ist es dagegen vorzuziehen, die Probe, wenigstens eine Stunde lang, mit Wasser zu kochen, dem 1 bis 2 Proc. Alkalihydrat zugesetzt ist. Kalkhaltige Bodenarten müssen aufserdem mit verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, um die kohlensauren Erden, die häufig kleinere Trümmer verkitten, zu entfernen. Wenn die Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat, so mufs die Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgewaschen werden, weil deren

Digitized by Google

Gegenwart beim Schlämmen störend einwirkt. War die Probe nicht vorher schon mit der Kalilösung gekocht, so wird sie jetzt längere Zeit mit Wasser gekocht und dann mit Wasser auf ein kleines Sieb gegossen, dessen Maschen Quadrate von 0,2 Mm. Seite sind Ein solches Sieb bereitet man sich, indem man über einen etwa 5 Cm. weiten und eben so hohen Cylinder aus Zinkblech ein Stück Messingdrathnetz von der obigen Maschenweite legt und dadurch spannt, dafs dafs man einen passenden Zinkring von etwa 1½ Cm. Höhe bis zur halben Höhe aufschiebt. Die Stelle, wo das Drathnetz zwischen die Zinkringe geht, wie auch die, wo es herauskommen würde, wird rund herum mit heifsem Siegellack wasserdicht gemacht. Das Sieb selbst steht in ein Gefäfs mit Wasser. Durch Hin- und Her- und Auf- und Abbewegen schafft man Alles, was durchgehen kann, fort. Nachdem man mit Wasser abgespült hat, ist es gut, das Schütteln des Siebes in reinem Wasser zu wiederholen. Das auf dem Sieb Zurückgebliebene kann man mit dem vereinigen, was schliefslich im Schlämmtrichter zurückbleibt und beides gemeinschaftlich bestimmen, wenn man es nicht durch verschiedene Siebe in noch mehrere Gruppen zerlegen will.

Die durch das Sieb gegangene trübe Flüssigkeit läfst man in einem niedrigen Gefäfse einige Stunden stehen, giefst die Flüssigkeit ab und bringt nur den Bodensatz in den Schlämmtrichter durch Hineinspülen mit höchstens so viel Wasser, dafs dasselbe eben den cylindrischen Theil erreicht. Während dieses Einbringens läfst man durch geringes Oeffnen des Hahns Wasser zufliefsen (Luftblasen müssen vorher aus der Leitung vollständig entfernt sein), aber nicht mehr als nöthig ist, um ein Festsetzen der Körner in der Spitze des Trichters zu verhindern.

Hierauf läfst man sich das Wasser sehr allmälig in dem cylindrischen Schlämmraum erheben. Will man z. B. anfänglich eine Geschwindigkeit von 0,2 Mm. anwenden, so darf der 10 Cm. lange Schlämmraum sich jedenfalls nicht schneller als in 500 Secunden füllen. Sobald das Wasser aus dem mittlerweile aufgesetzten Ausflufsrohr in das zum Auffangen bestimmte Gefäfs auszufliefsen beginnt, regulirt man den Wasserzuflufs genau, und läfst — ohne Unterbrechung — die verschiedenen Geschwindigkeiten, die man anwenden will, nach einander wirken, mit der kleinsten beginnend und stufenweise bis zur gröfsten fortschreitend. Man erhält so in den verschiedenen nach einander untergestellten Gefäfsen die gewünschte Anzahl von Gruppen, deren Körnergröfse zwischen den im Voraus bestimmten Grenzen liegt. Für Geschwindigkeiten im Schlämmraum unter 0,5 Mm. läfst man zum Abschlämmen jeder Körnergruppe etwa 3 Liter Wasser durchgehen, bei höhern 4 bis 5 Liter.

Digitized by Google

Gelangen Schaum oder Blasen in die Druckröhre, so bläst man von oben einige Male kräftig hinein, bis die Oberfläche des Wassers wieder frei ist.

Die feinsten, in reinem Wasser sich schwierig absetzenden Theile kann man für gewöhnlich aus dem Verlust bestimmen. Ist ihre directe Wägung aber erforderlich, so setzt man nach Fr. Schulze dem Wasser so viel anderthalbfach kohlensaures Ammoniak zu, dafs es davon etwa 1 bis 2 Proc. enthält, worauf die Klärung in einigen Stunden erfolgt.

LIX. Bor.

Bestimmung der Borsäure. — Die quantitative Bestimmung dieser Säure ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Ist sie in Wasser aufgelöst, so kann sie ihrer ganzen Menge nach nicht durch Abdampfen des Wassers erhalten werden, weil sich mit den Wasserdämpfen Borsäure verflüchtigt. In erhöhtem Grade findet dies bei Gegenwart von Alkohol statt. Wird ferner die aus ihrer wässerigen Lösung durch Abdampfen erhaltene Borsäure in einem Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, so nimmt auch dann noch das Gewicht derselben beständig ab, besonders wenn der Zutritt der Luft und der Wasserdampf enthaltenden Flammengase nicht sorgfältig vermieden wird. Die Gewichtsabnahme wird weit bedeutender, wenn das Erhitzen bis zum starken Glühen gesteigert wird. Diese Verflüchtigung der Borsäure beim Verdampfen der wässerigen Lösung wird nicht verhindert, wenn man überschüssiges Ammoniak, Bleioxyd oder auch dreibasisch phosphorsaures Natron ($3NaOPO^5$) hinzusetzt, wohl aber durch Alkalihydrat, kohlensaures Alkali oder neutralen Borax.

Soll die Borsäure in ihrer wässerigen Auflösung bestimmt werden, so ist es am bequemsten, der Lösung eine gewogene Menge von neutralem wasserfreiem Borax hinzuzufügen und zwar so viel, dafs durch die freie Borsäure nicht aller zugesetzter neutraler Borax in gewöhnlichen Borax übergeführt wird. Man ist dann sicher, dafs weder beim Abdampfen noch beim Glühen der trocknen Masse sich Borsäure verflüchtigt. Wenn man zu diesem Versuche die Menge des entwässerten neutralen Borax abwägt, so hat man sorgfältig darauf zu sehen, dafs er keine Kohlensäure enthält, welche er leicht während des Entwässerns aufnimmt, und nur bei einer starken Hitze wieder verliert. Man ist sicher, dafs er keine Kohlensäure mehr enthält, wenn man ihn zum Schmelzen gebracht hat; da indessen dazu eine sehr starke Hitze erfordert wird, die bei Anwendung von gröfseren Platintiegeln nur vermittelst eines Gebläses zu bewirken ist, so mufs man ihn in Ermangelung desselben so lange einer starken Roth-

Digitized by Google

glühhitze vermittelst einer Lampe aussetzen (durch welche er noch nicht schmilzt), bis er bei zwei Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Beim Entwässern bläht sich der neutrale Borax weit stärker als der gewöhnliche auf, und kann leicht über die Ränder des Platintiegels steigen. Man vermeidet dies aber vollständig, wenn man ihn anfangs so lange sehr gelinde erhitzt, als noch ein Knistern zu hören ist. Hat man keinen neutralen Borax zur Verfügung, so schmelzt man wasserfreien Borax und wasserfreies kohlensaures Natron im Verhältnifs der Atomgewichte zusammen, oder setzt das etwas befeuchtete fein gepulverte Gemenge beider Salze so lange einer starken Rothglühhitze aus, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Man thut in diesem Falle gut, etwas weniger vom kohlensauren Natron anzuwenden, dann entweicht die Kohlensäure sicherer vollständig.

Wenn die Lösung der freien Borsäure nach Zusatz des neutralen Borax bis auf ein geringes Volumen eingedampft ist, so bringt man sie in einen geräumigen gewogenen Platintiegel und trocknet vollständig ein. Bei dem nun folgenden stärkeren Erhitzen mufs man sehr vorsichtig sein, weil sonst leicht ein Uebersteigen der Masse stattfindet. Es wird dies am bequemsten vermieden, wenn man den bedeckten Tiegel durch eine schräg nach unten gerichtete Flamme eines Bunsen'schen Brenners von oben erhitzt. Nachdem das Wasser entfernt, erhitzt man den Tiegel so lange zum starken Rothglühen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der Borsäure.

Wenn die Menge der vorhandenen Borsäure annähernd bekannt ist, so kann man nach Schaffgotsch auch so verfahren, dafs man der Lösung eine gewogene Menge reines kohlensaures Natron hinzufügt und zwar so viel, dafs auf 2 Atome Borsäure mehr als 1 Atom und weniger als 2 Atome kohlensaures Natron vorhanden sind. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie es oben angegeben ist. Die geglühte Masse enthält dann sämmtliche Borsäure und die in dem zugesetzten kohlensauren Natron enthaltene bekannte Menge Natron, aber keine Kohlensäure, und kann genau gewogen werden. Das angegebene Verhältnifs zwischen kohlensaurem Natron und Borsäure mufs inne gehalten werden, weil sowohl die sehr sauren als auch die sehr basichen borsauren Salze der feuerbeständigen Alkalien beim Glühen ihr Gewicht fortdauernd ändern; jene durch allmäligen Verlust von Borsäure, diese durch Aufnahme von Kohlensäure.

Die beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Borsäure in ihrer wässerigen Auflösung läfst sich nur selten, und zwar nur dann anwenden, wenn diese Auflösung keine anderen Stoffe enthält, ausgenommen vielleicht Ammoniak, welches von selbst und ohne die Einwirkung des kohlensauren Natrons verflüchtigt wird.

Digitized by Google

Trennung der Borsäure von den feuerbeständigen Basen und namentlich von den Alkalien. — Die beste, leichteste und genaueste Methode der Trennung ist die, eine gewogene Menge der Verbindung in gepulvertem Zustande mit Fluorwasserstoffsäure zu übergiefsen, sie einige Zeit damit zu digeriren, darauf vorsichtig nach und nach Schwefelsäure hinzuzufügen, das Ganze allmälig, und endlich so stark zu erhitzen, dafs alle überschüssige Schwefelsäure verjagt wird. Alle Borsäure wird mit der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure als Fluorbor verflüchtigt, und die Basen, die mit derselben verbunden waren, bleiben als schwefelsaure Salze zurück. Man hat dabei fast ganz eben so zu verfahren, wie bei der Zersetzung der Silicate durch Fluorwasserstoffsäure (S. 659). Im Allgemeinen lassen sich die borsauren Salze leichter durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zersetzen, als viele in der Natur vorkommenden Silicate, und man mufs meistens das borsaure Salz vorher mit Wasser übergiefsen, um die heftige Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure zu mildern. — Man bestimmt die Menge der an Schwefelsäure gebundenen Basen, und findet die der Borsäure durch den Verlust.

Es ist von keinem nachtheiligen Einflufs, wenn man sich zur Zersetzung der borsauren Verbindungen einer Fluorwasserstoffsäure bedient, welche durch Fluorkiesel verunreinigt ist. Sie darf nur keine feuerbeständige Substanzen enthalten.

Mit vielem Vortheile kann man sich zur Zersetzung der borsauren Verbindungen des Fluorammoniums bedienen. Man wendet es auf dieselbe Weise an, wie bei der Zersetzung der Silicate (S. 662). — Durch Schmelzen hingegen der borsauren Verbindungen selbst mit einem grofsen Ueberschufs von Fluorwasserstoff-Fluorkalium wird nur wenig Borsäure als Fluorborgas verflüchtigt.

Aufser vermittelst der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure kann man die Borsäure aus den borsauren Verbindungen noch auf die Weise verjagen, dafs man sie durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure in Borsäureäther verwandelt, der leicht verflüchtigt werden kann. Doch steht diese Methode der andern, vermittelst Fluorwasserstoffsäure die Zersetzung zu bewirken, bei weitem nach, und sollte nur in Ermangelung von Fluorwasserstoffsäure angewandt werden.

Das Verfahren, das man bei dieser Methode zu beobachten hat, ist folgendes: Nachdem man das Gewicht der borsäurehaltigen Verbindung bestimmt hat, wird dieselbe am besten in einer grofsen Platinschale (in Ermangelung derselben in einer grofsen Porcellanschale) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, bis sie ganz zersetzt und, wenn die Base mit der Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet, aufgelöst ist. Man läfst darauf das Ganze erkalten

und setzt dann etwa 100 CC. starken Alkohol hinzu, wenn man einige Gramme der borsauren Verbindung angewandt hat. Es scheiden sich dadurch die Basen als schwefelsaure Salze ab. Man rührt Alles mit einem Platinspatel gut durch einander, und erwärmt unter beständigem Umrühren bis das Ganze kocht. Das Umrühren ist nothwendig, weil die Flüssigkeit vor dem Kochen stark aufstöfst und spritzt. Ist das Kochen eingetreten, so haben sich die ausgeschiedenen Salze zu einer klaren Flüssigkeit wieder aufgelöst, und das Umrühren ist nicht mehr nöthig. Man dampft hierauf die Flüssigkeit bei starkem Kochen bis zu einem geringen Volumen ein, und bis sie anfängt sich stark zu schwärzen, läfst sie dann erkalten, und wiederholt die Behandlung mit Alkohol, aber nur mit geringeren Mengen desselben, und das Abdampfen unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln noch ein oder zwei Mal. Zuletzt wird gänzlich bis zur Trocknifs abgedampft, wobei der Rückstand sehr stark schäumt, und Kohle sich abscheidet, ohne jedoch zu spritzen. Man erhitzt so lange, bis alle freie Schwefelsäure sich verflüchtigt hat, bringt den Rückstand in einem kleinen Platintiegel bis zum Glühen, wobei die Kohle sehr leicht verbrennt, und er vollkommen weifs erscheint. Enthält er Alkali, so behandelt man ihn auf die bekannte Weise mit kohlensaurem Ammoniak, und bestimmt sein Gewicht. Der Rückstand besteht aus den schwefelsauren Salzen der Basen. Die Borsäure ist gänzlich verjagt worden.

Es ist bei dieser Operation nothwendig, dafs das Ganze längere Zeit hindurch wirklich kocht. Würde man bei geringerer Hitze den Alkohol abdampfen, so würde sich minder leicht Borsäureäther bilden, und die Borsäure würde weit schwerer und nicht vollständig verflüchtigt werden können.

Wendet man statt der Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure an, wie C. G. Gmelin schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat, so erzeugt sich lange nicht so leicht wie durch Schwefelsäure Borsäureäther, und die Verflüchtigung der Borsäure geht sehr langsam und nicht vollständig von statten.

Man hat versucht, die Borsäure auf eine ähnliche Weise aus einer Auflösung zu scheiden und von Basen zu trennen, wie dies bei der Phosphorsäure empfohlen worden ist, nämlich durch Hinzufügung von einer Eisenoxydauflösung und von Ammoniak (S. 521). Wenn aber eine Auflösung von Borax selbst mit so viel von einer Eisenoxydauflösung versetzt wird, dafs die Menge an metallischem Eisen in derselben drei- bis viermal so grofs ist, als die des angewandten Borax, und wenn dann das Ganze mit Ammoniak so übersättigt wird, dafs dasselbe in einem möglichst kleinen Ueberschufs vorhanden ist, so enthält der mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschene

Niederschlag kaum den vierten Theil der im angewandten Borax enthaltenen Borsäure.

Nach Schweizer kann man die Alkalien in borsauren Verbindungen nach einer einfachen und genauen Methode bestimmen, welche sich darauf gründet, dafs man die Lösung der borsauren Alkalien mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und darauf im Wasserbade bis zur Trocknifs verdampft. Das Alkali bleibt vollständig als Chlormetall zurück, da die Borsäure unter diesen Umständen die Chlorwasserstoffsäure nicht austreibt. Gegen das Ende des Abdampfens fügt man noch einige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure hinzu. Die völlig trockne Masse wird darauf wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt, und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Aus dem Chlorgehalt berechnet man die Menge des Alkalis.

Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium. — Durch die beschriebenen Methoden findet man die Borsäure nur durch den Verlust. Da die Borsäure mit keiner Base eine Verbindung bildet, die im Wasser vollkommen unlöslich ist, so ist es lange nicht geglückt, die Borsäure aus Lösungen als einen unlöslichen Niederschlag zu fällen, um aus diesem die Menge derselben zu berechnen.

Die einzige Verbindung, in welcher das Bor vollkommen abgeschieden werden kann, ist das Borfluorkalium. Dasselbe ist in Wasser wie das Kieselfluorkalium sehr schwerlöslich und in Alkohol nicht löslich. Berzelius hat zuerst vorgeschlagen, die Erzeugung dieser Verbindung zu benutzen, um die Borsäure zur quantitativen Bestimmung aus Lösungen abzuscheiden. Das angegebene Verfahren lieferte jedoch kein gutes Resultat. Stromeyer hat indessen gezeigt, dafs wenn die Borsäure an Alkalien gebunden ist, man ein sehr gutes Resultat erhält, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man setzt zu der Lösung der Borsäure oder des borsauren Alkalis so viel Kalihydrat, dafs in derselben ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kalihydrat gegen einen Theil der borsauren Verbindung enthalten sind, und dann so viel Fluorwasserstoffsäure (welche nicht durch Fluorkiesel verunreinigt sein darf) hinzu, dafs beim Abdampfen Dämpfe davon entweichen, welche das Lackmuspapier stark roth färben. Fügt man nur so viel zur Flüssigkeit, dafs diese das Lackmuspapier zu röthen anfängt, so fehlt es an Fluorwasserstoffsäure zur Bildung von Borfluorkalium, da schon saure Reaction eintritt, wenn sich etwas Fluorwasserstoff-Fluorkalium bildet. Es entsteht ein gallertartiger Niederschlag von Borfluorkalium, der sich beim Erhitzen auflöst, und beim Abdampfen in kleinen Krystallen absondert.

Man dampft im Wasserbade bis zur Trocknifs ab; die trockne Salzmasse wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von

essigsaurem Kali, die 20 Proc. des festen Salzes enthält, angerührt und aufgeweicht, und einige Stunden hindurch stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum gebracht wird. Man behandelt dann das Borfluorkalium von Neuem noch einige Male mit einer Lösung von essigsaurem Kali, bringt das Salz auf das Filtrum und wäscht es mit der Lösung von essigsaurem Kali, in welcher es unlöslich ist, so lange aus, bis das Waschwasser durch Chlorcalcium nicht mehr gefällt wird. Dann entfernt man das essigsaure Kali durch Auswaschen mit starkem Alkohol, in welchem das Borfluorkalium unlöslich ist, und trocknet dieses bei 100°. Aus dem Gewichte des getrockneten Salzes berechnet man die Menge der Borsäure.

Man erhält auf diese Weise ein genaues Resultat. Die Auflösung des essigsauren Kalis löst Salze der mannigfaltigsten Art auf, so dafs die Gegenwart von diesen die Genauigkeit des Resultats nicht beeinträchtigt. Sie löst Kali- und Natronsalze der Salpetersäure und der Phosphorsäure auf, so wie die alkalischen Chlor- und Fluorverbindungen, selbst die schwefelsauren Alkalien, jedoch letztere etwas schwierig, auf. Stromeyer räth zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Fluornatriums bei Gegenwart von Natronsalzen zuvor das Natron aus der Lösung durch Oxalsäure und starken Alkohol als oxalsaures Natron zu entfernen; dies ist indessen gar nicht nothwendig, und erschwert nur unnützer Weise die Untersuchung.

Bei Gegenwart von vielen Salzen kann man die Analyse etwas abkürzen, wenn man die abgedampfte Salzmasse mit der Lösung des essigsauren Kalis erwärmt, eine Nacht hindurch stehen läfst, abfiltrirt und auswäscht. Es wird auf diese Weise lange nicht so viel essigsaures Kali verbraucht, als wenn man die Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur damit auszieht.

Das Abdampfen des borsauren Kalis mit einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure darf nur in einer Platinschale, oder in Ermangelung derselben, in einer Silberschale geschehen. Zum Filtriren des Borfluorkaliums wendet man am besten einen Trichter von Silber oder von Guttapercha an, oder auch einen mit Paraffin überzogenen Glastrichter.

Trennung der Borsäure von den alkalischen Erden. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure leicht vermittelst verdünnter Schwefelsäure, welche man zu der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure setzt. Will man darauf in der filtrirten Flüssigkeit die Borsäure als Borfluorkalium bestimmen, so ist zu bemerken, dafs das schwefelsaure Kali etwas schwer in der Lösung des essigsauren Kalis auflöslich ist. Man mufs daher zur Fällung der Baryterde nur wenig Schwefelsäure mehr anwenden, als grade nothwendig ist. Von der Strontianerde und der Kalkerde scheidet man vermit-

telst Schwefelsäure und Alkohol die Borsäure, wie man die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (S. 549).

In der von den schwefelsauren Erden abgeschiedenen Flüssigkeit kann man ebenfalls die Borsäure als Borfluorkalium fällen.

Eine andere Methode der Untersuchung ist folgende: Man schmelzt die borsaure Verbindung mit der vierfachen Menge kohlensauren Kalis (sie schmilzt damit gewöhnlich zu einer klaren Flüssigkeit), behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, trennt die kohlensauren Erden vom borsauren und überschüssigen kohlensauren Kali, und bestimmt in der filtrirten Lösung die Borsäure als Borfluorkalium.

Statt zu schmelzen, kann man auch die feingepulverte borsaure Verbindung mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, und dann auf ähnliche Weise verfahren.

Die Menge der Borsäure findet man auch durch den Verlust, wenn man die geglühte borsaure Verbindung mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und Schwefelsäure zersetzt hat.

Trennung der Borsäure von der Magnesia. — Die borsaure Magnesia kommt in Verbindung mit Chlormagnesium als Boracit in der Natur vor. Man bestimmt die Magnesia in der borsauren Magnesia unmittelbar auf die Weise, dafs man die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auflöst, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und durch phosphorsaures Natron die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Der Niederschlag enthält indessen eine höchst geringe Menge von Borsäure; nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure bräunt die Lösung das Curcumapapier nach dem Trocknen. Man erhält die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aber vollständig frei von Borsäure, wenn man sie nach oberflächlichem Auswaschen wieder in Chlorwasserstoffsäure auflöst und nach Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron wiederum durch Ammoniak ausscheidet.

Die borsaure Magnesia kann auch durch Schmelzen mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali zerlegt werden. Das Gemenge schmilzt sehr leicht schon bei schwacher Rothglühhitze. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, die ungelöste Magnesia mit heifsem Wasser ausgewaschen, und in der filtrirten Flüssigkeit die Borsäure als Borfluorkalium gefällt.

Der Wassergehalt im wasserhaltigen Boracit (Stafsfurthit) kann wegen des Gehalts an Chlormagnesium nicht unmittelbar durch Glühen bestimmt werden. Man mengt das Pulver desselben mit frisch geglühtem Bleioxyd oder mit wasserfreiem kohlensaurem Natron in einer Kugelröhre und erhitzt in einem trocknen Luftstrome. Das entweichende Wasser fängt man in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf.

Digitized by Google

Von der borsauren Magnesia und dem Boracit kann, wie von allen feuerbeständigen Basen, alle Borsäure (gemeinschaftlich mit dem Chlor) durch Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und Schwefelsäure verflüchtigt und auf diese Weise durch den Verlust bestimmt werden.

Trennung der Borsäure von der Thonerde. — Sind Verbindungen von Borsäure mit Thonerde in einer Säure (in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure) aufgelöst, so könnte die Thonerde vollständig durch kohlensaures Ammoniak, oder durch Schwefelammonium gefällt werden. In der filtrirten Flüssigkeit könnte dann die Borsäure bestimmt werden.

Durch Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure kann die Borsäure aus der borsauren Thonerde vollständig als Fluorbor verflüchtigt werden. Der Rückstand, der aus Thonerde besteht, welche mehr oder weniger Schwefelsäure enthält, kann in Chlorwasserstoffsäure gelöst werden.

Enthält eine Verbindung von Thonerde mit Borsäure noch schwefelsaures Alkali und Wasser, so wird durch Glühen das Wasser und alle Schwefelsäure verjagt, ohne dafs die kleinste Menge von Borsäure entweicht.

Trennung der Borsäure von den Metalloxyden. — Die Trennung der Borsäure von den Metalloxyden, welche aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, geschieht durch diese Reagentien. Sie wird auf eine ganz gleiche Weise ausgeführt, wie die Trennung der Phosphorsäure von diesen Basen.

Wenn man in diesen Fällen die Menge der Borsäure nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar bestimmen will, so kann dies sehr gut auf die Weise geschehen, dafs man die vom Schwefelmetall getrennte Flüssigkeit mit Kalihydrat versetzt, nachdem man aus ihr den gelösten Schwefelwasserstoff durch äufserst gelindes Erwärmen entfernt hat, darauf durch Abdampfen concentrirt und sodann die Borsäure als Borfluorkalium bestimmt.

Aus den Verbindungen der Borsäure mit Metalloxyden kann erstere durch Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verjagt werden. Das Metalloxyd bleibt dann mit Schwefelsäure verbunden zurück.

Sehr viele Verbindungen von Borsäure mit Metalloxyden können auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, und selbst auch durch Kochen mit einer Lösung von letzterem vollständig zerlegt werden. Das Metalloxyd wird ausgeschieden, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird; die Borsäure ist in der alkalischen Lö-

sung enthalten, und kann aus dieser als Borfluorkalium abgeschieden werden.

Von dem Bleioxyd kann übrigens die Borsäure, wenn die Verbindung beider in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst worden ist, durch Schwefelsäure mit einem Zusatz von Alkohol, wie von den alkalischen Erden getrennt werden (S. 726). — Vom Silberoxyd trennt man die Borsäure, wenn die Verbindung in Salpetersäure aufgelöst worden ist, durch Chlorwasserstoffsäure.

Trennung der Borsäure von der Schwefelsäure. — Sind beide in einer Lösung enthalten, so kann letztere sehr gut durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde abgeschieden werden. Will man dann in der filtrirten Flüssigkeit die Borsäure als Borfluorkalium abscheiden, so ist es zweckmäfsig, die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Kali zu entfernen.

Werden schwefelsaure Alkalien mit gewöhnlichem Borax anhaltend geschmolzen, so wird nur ein Theil der Schwefelsäure ausgetrieben, und die gänzliche Verjagung derselben kann auch durch ein langes Schmelzen mit einem Uebermaafs von Borax nicht bewirkt werden. Dieselbe gelingt aber vollständig, wenn das Schmelzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bewerkstelligt wird, weil dann die Schwefelsäure in schweflichte Säure verwandelt wird. — Aus der schwefelsauren Baryterde wird durch Borax die Schwefelsäure nicht ausgetrieben, und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas nur zum Theil.

Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure. — Aus einer Auflösung, die Phosphorsäure und Borsäure enthält, kann die Phosphorsäure durch eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure oder durch Chlormagnesium und Ammoniak abgeschieden werden auf dieselbe Weise, als bei Abwesenheit von Borsäure. So kann man die natürlich vorkommende Verbindung von phosphorsaurer und borsaurer Magnesia in einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffsäure auflösen und durch Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen. Der Niederschlag kann eine Spur Borsäure enthalten, wie schon S. 727 angeführt wurde. Löst man ihn vor dem vollständigen Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt dann nochmals nach Zusatz von etwas Chlormagnesium durch Ammoniak, so ist er frei von Borsäure.

Behandelt man ein phosphorsaures und ein borsaures Salz nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren mit einem Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde, so wird im Wesentlichen die Phosphorsäure abgeschieden, während die Borsäure aufgelöst bleibt. Die vorhandene Borsäure

Digitized by Google

scheint indessen etwas phosphorsaure Baryterde aufzulösen, so dafs man kein ganz genaues Resultat erhält.

Die Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium kann auf dieselbe Weise geschehen, als bei Abwesenheit von Phosphorsäure, da die phosphorsauren Alkalien in einer Lösung von essigsaurem Kali auflöslich sind.

Trennung des Bors und der Borsäure vom Fluor. — Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit den Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Am besten ist es, sie auf eine ähnliche Weise wie die Fluormetalle (S. 563) und die Kieselfluormetalle (S. 679) mit concentrirter Schwefelsäure unter Hülfe von Wärme zu zerlegen. Es wird dadurch alles Bor und alles Fluor als Fluorbor und als Fluorwasserstoff verjagt. Die Zersetzung durch Schwefelsäure erfolgt langsam. Es bleibt dann das Metall des Fluormetalls als schwefelsaures Oxyd zurück, dessen Menge dem Gewichte nach bestimmt werden kann, nachdem vorher die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig durch Erhitzen verjagt worden ist. Man kann dann aus dem schwefelsauren Salze die ganze Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn diese nicht zugleich Krystallwasser enthält.

Aus den Borfluormetallen wird durch Glühen das Fluorbor verjagt, während das Fluormetall zurückbleibt. Aber es ist noch weit schwieriger, durch Glühen aus diesen Verbindungen reine Fluormetalle zu erhalten, als aus den Kieselfluormetallen (S. 679). Es ist dazu eine lange anhaltende und starke Hitze nöthig, weshalb die Methode, aus dem rückständigen Fluormetall die ganze Zusammensetzung zu berechnen, noch bei weitem unsicherer ist, als bei den Kieselfluormetallen.

Enthalten die Borfluormetalle Krystallwasser, so kann man die Menge desselben nur auf ganz gleiche Weise durch Bleioxyd bestimmen, wie in den Kieselfluormetallen (S. 680).

Die meisten Borfluormetalle lassen sich weder durch die Hydrate der Alkalien, noch durch die kohlensauren Alkalien, selbst nicht beim Erhitzen zerlegen (Theil I, Seite 780); die Zersetzung glückt indessen durch Schmelzen; es bildet sich dann Fluormetall und borsaures Alkali. Ist in einer Verbindung Borsäure oder ein borsaures Salz neben einem Fluormetall enthalten, so kann die quantitative Trennung der Borsäure vom Fluormetall auf folgende Weise bewerkstelligt werden: Man macht die Auflösung der Verbindung durch Salpetersäure sauer oder löst dieselbe in Salpetersäure auf, fügt dann ein Uebermaafs von kohlensaurer Kalkerde hinzu, erhitzt das Ganze nachdem man noch etwas kohlensaures Alkali hinzugefügt hat (um durch Einmengung

Digitized by Google

von kohlensaurer Kalkerde das schleimige Fluorcalcium filtrirbar zu machen) und filtrirt. Die gröfste Menge der borsauren Kalkerde bleibt in der Lösung der salpetersauren Kalkerde gelöst, aber ein Theil derselben schlägt sich mit dem Fluorcalcium nieder. Wenn man das Fluorcalcium auf die Weise wie es S. 567 erörtert worden ist, mit Essigsäure behandelt, das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, und den Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt die mit dem Fluorcalcium gefällte borsaure Kalkerde in der Lösung der essigsauren Kalkerde gelöst, und das erhaltene Fluorcalcium enthält die Menge des Fluors, welche in der Verbindung enthalten war.

Die Menge der Borsäure indessen kann bei diesem Versuche nicht mit grofser Sicherheit gefunden werden, da sich beim Abdampfen der Lösung der borsauren Kalkerde in Essigsäure etwas Borsäure verflüchtigt hat. Man bestimmt daher dieselbe durch eine zweite Untersuchung, indem man zu der Lösung einer zweiten Menge der Verbindung Kalihydrat hinzufügt, darauf Fluorwasserstoffsäure, und das Ganze im Wasserbade abdampft, um die Borsäure als Borfluorkalium abzuscheiden.

Trennung der Borsäure vom Chlor. — Da borsaures Silberoxyd leicht löslich in verdünnter Salpetersäure ist, so kann die Fällung von Chlorsilber wie bei Abwesenheit von Borsäure bewirkt werden. Zur Bestimmung der Borsäure verwendet man nicht die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung, sondern eine neue Menge der Substanz.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Die Borsäure kommt in mehreren Silicaten vor, wie im Datolith, Botryolith, Turmalin und Axinit. Die Bestimmung der Kieselsäure kann bei Anwesenheit von Borsäure auf ganz dieselbe Weise ausgeführt werden, als bei Abwesenheit von Borsäure, es kann dann aber in derselben Analyse die Borsäure nicht bestimmt werden, weil ein Theil derselben sich beim Abdampfen verflüchtigt hat. Soll die Borsäure bestimmt werden, so ist es nothwendig, sie von der Kieselsäure zu trennen, weil sonst mit Borfluorkalium auch Kieselfluorkalium abgeschieden würde. Diese Trennung geschieht in alkalischer Lösung dadurch, dafs man die Kieselsäure durch Kohlensäure abscheidet, und zwar ganz auf dieselbe Weise durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak, wie bei der Trennung des Fluors von der Kieselsäure (S. 682). Es ist dies besser, als die Kieselsäure durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Erwärmen der Flüssigkeit in einem verkorkten Kolben zu fällen, da doch etwas Kieselsäure gelöst bleibt, die später beim Eindampfen mit kohlensaurem Kali sich abscheidet, und man so Chlorkalium in die Lösung der Borsäure bringt.

Das Silicat, welches die Borsäure enthält, gleichviel ob es durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, oder nicht, wird mit der vierfachen

Digitized by Google

Menge von reinem kohlensaurem Kali (ohne Zusatz von kohlensaurem Natron) geschmolzen. Die geschmolzene Masse kocht man längere Zeit mit Wasser, wodurch sie zerfällt, und wäscht sie dann mit kochendem Wasser aus. Nachdem nun aus der Lösung durch Eindampfen mit kohlensaurem Ammoniak und dann mit einer geringen Menge einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak, wie es S. 681 angegeben ist, die Kieselsäure und die Thonerde entfernt worden ist, übersättigt man dieselbe mit Fluorwasserstoffsäure, dampft zur Trocknifs ab und behandelt den Rückstand mit essigsaurem Kali (S. 726). Die Bestimmung der Kieselsäure und der Basen mit Ausnahme der Alkalien wird bei dieser Analyse auf die S. 683 beschriebene Weise ausgeführt. — Zur Bestimmung sämmtlicher Basen behandelt man zweckmäfsig das Silicat mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (S. 660).

Der Turmalin und der Axinit, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht oder nur sehr unvollkommen zersetzen lassen, erlangen durch Erhitzen bis zum Schmelzen die Eigenschaft, durch Säuren leicht zersetzbar zu werden. Der Turmalin verliert hierbei Wasser und Fluorkiesel. Der Axinit erleidet nach Rammelsberg beim Schmelzen keinen Gewichtsverlust. Es ist übrigens nicht nöthig, dieses Mineral bis zum vollkommenen Schmelzen zu glühen, um es durch Säuren leicht aufschliefsbar zu machen, es genügt dazu ein Erhitzen bis zum anfangenden Zusammensintern. — Um in dem Turmalin das Wasser zu bestimmen, erhitzt man denselben mit trocknem kohlensaurem Kalk gemengt in einer Porzellanröhre und fängt das Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf (S. 672).

LX. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung geschieht unstreitig am besten auf die Weise, dafs man sie durch oxydirende Körper, durch Kupferoxyd, durch chromsaures Bleioxyd, oder durch einen Strom von Sauerstoffgas bei Rothglühhitze in Kohlensäure verwandelt, deren Gewicht man bestimmt. Die Methode, die man hierbei gewöhnlich befolgt, ist ganz dieselbe, welche man anwendet zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in den organischen Körpern überhaupt; sie wird weiter unten (im 62sten Abschnitt dieses Bandes) umständlich beschrieben werden.

Einige Modificationen der Kohle, namentlich Diamant und Graphit, lassen sich etwas schwieriger als andere und als die Kohle in organischen Substanzen oxydiren und in Kohlensäure verwandeln. Wenn indessen in der Rothglühhitze ein Strom von Sauerstoffgas über diese Körper, wie bei der Bestimmung der Kohle im Roheisen, geleitet

Digitized by Google

wird, so verwandeln sie sich ebenfalls in Kohlensäure mit Hinterlassung einer höcht geringen Menge von Asche.

Der Kohlenstoff sowohl in den organischen Substanzen, als auch in seinen Verbindungen mit Metallen kann durch oxydirende Säuren in Kohlensäure verwandelt werden. Am wirksamsten hat sich in dieser Hinsicht nach den Versuchen der Gebrüder Rogers und nach Brunner die Chromsäure gezeigt. Wenn man die kohlenhaltige Substanz mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali oder besser von Chromsäure, zu welcher man concentrirte Schwefelsäure gesetzt hat, kocht, so soll der Kohlenstoff vollständig als Kohlensäure entweichen, wenn ein Uebermaafs der oxydirenden Flüssigkeit angewandt wird. Es ist dies allerdings der Fall, wenn die kohlenstoffhaltigen Substanzen erst bei höherer Temperatur von dem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure angegriffen werden, wie z. B. Coaks oder Graphit und nach Rogers auch der Diamant, oder wenn sie sehr leicht direkt zu Kohlensäure oxydirt werden, wie z. B. Oxalsäure. Bei Anwendung von manchen andern organischen Substanzen wie auch von Kohle-Metallen können sich indessen organische Substanzen bilden, die bei der Temperatur, bei der sie entstehen, von dem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure nicht schnell zersetzt werden und die mehr oder weniger flüchtig sind, so dafs nicht aller Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt wird. Bei der Trennung der Kohle vom Schwefel und bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen soll dieser Methode Erwähnung gethan werden.

Wenn Kohle bei Untersuchungen ausgeschieden wird, so ist es sehr unzuverlässig, sie für reine Kohle zu halten, nachdem man sie beim Ausschlufs der Luft geglüht hat. Eine solche Kohle kann noch Wasserstoff und Sauerstoff, selbst bisweilen Stickstoff in nicht unbedeutenden Mengen enthalten, ohne dafs sie sich in ihrem äufseren Ansehen wesentlich von einer reinen schwarzen Kohle unterscheidet. Diese Bestandtheile können sich oft in einer Kohle finden, die selbst einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, denn wenn auch dadurch freilich die gröfsere Menge entweicht, so wird zur völligen Austreibung derselben die höchste Temperatur erfordert.

Wenn Kohle mit Substanzen verbunden oder gemengt ist, die sich durch Auflösungsmittel auflösen lassen, welche die Kohle nicht angreifen, wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so kann man dieselbe als unlöslichen Rückstand erhalten, und auf einem Filtrum sammeln. Sie ist dann oft schwer auszuwaschen, besonders wenn sie alkalische Chlormetalle enthält, oder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist; auch kann sie oft noch bedeutende Mengen von anderen unorganischen Salzen enthalten, die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure nicht ausgezogen werden können. Das Gewicht einer

Digitized by Google

solchen Kohle, besonders in einem sehr fein zertheilten Zustande, ist in jedem Fall sehr schwer zu bestimmen, da sie schneller als andere pulverförmige Körper Wassergas und andere Gasarten in bedeutender Menge absorbirt. Enthält sie aber diese gasförmigen Bestandtheile, so wird auch durch das Glühen beim Ausschlufs der Luft ein Theil der Kohle verflüchtigt, indem sie bei erhöhter Temperatur flüchtige Verbindungen sowohl mit Sauerstoff als auch mit Wasserstoff liefert. Da nun das Gewicht auch der unreinen ausgeschiedenen Kohle so schwer zu bestimmen ist, so ist es bei genauen Untersuchungen, wenn man die Menge des reinen Kohlenstoffs in der Kohle bestimmen will, jedenfalls nothwendig, sie durch oxydirende Mittel in Kohlensäure zu verwandeln, deren Menge man wägen kann.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in Silicaten ist sehr selten. Es ist fast nur der Pyrorthit, welcher bedentend viel davon enthält. Sehr geringe Mengen von Kohle oder von organischen Substanzen, welche durch Glühen beim Ausschlufs der Luft freie Kohle geben, sind in vielen Silicaten, namentlich in denen der Magnesia, enthalten (Theil I, S. 168). Diese werden durch Glühen durch die sich ausscheidende Kohle schwarz. Die Quantität der Kohle, oder vielmehr der organischen Substanz in ihnen wird am besten durch Glühen des gepulverten Silicats in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas bestimmt.

Trennung der Kohle vom Chlor. — Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen. — Die Verbindungen des Chlors mit Kohle, auch wenn sie in Alkohol auflöslich sind (in Wasser sind sie fast alle unlöslich), werden durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gar nicht getrübt. Eben so werden die aus Chlor, Kohle und Wasserstoff bestehenden Verbindungen in ihren Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd meistens nicht zersetzt.

In den in Wasser löslichen Verbindungen der organischen Basen mit Chlorwasserstoff aber kann letzterer auf dieselbe Weise wie in den Verbindungen mit unorganischen Basen bestimmt werden.

In einigen wenigen organischen Chlorverbindungen kann der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt werden, wenn man die Substanz mit einer Lösung von Alkalihydrat in Wasser oder Alkohol behandelt, und die Lösung mit Salpetersäure übersättigt; salpetersaures Silberoxyd fällt dann den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber.

In den meisten Fällen ist es aber nöthig, die organische Substanz vollständig zu zerstören, bevor Chlorsilber gefällt werden kann. Es geschieht dies durch Glühen mit einer bedeutenden Menge von Kalkerde, welche durch Glühen von Carrarischem Marmor erhalten worden ist, und die frei von Chlor sein mufs. In eine Röhre von

Digitized by Google

schwer schmelzbarem Glase von einer Länge von ungefähr 30 bis 40 Centimeter, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man zuerst eine Schicht von ungefähr 6 Centimeter Kalkerde, dann die Mengung der organischen Substanz, wenn sie von festem Aggregatzustand ist mit Kalkerde, und darauf wieder Kalkerde. Sodann legt man die Röhre horizontal, erzeugt durch Aufklopfen einen Canal in derselben, damit beim Erhitzen nichts herausgeschleudert wird, und erhitzt sie in einem Verbrennungsofen bis zum lebhaften Glühen, zuerst die Schicht Kalkerde an der Mündung, und dann von hieraus allmälig fortschreitend zuletzt die ganze Röhre. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Röhre, nachdem sie auf der Aufsenseite gut gereinigt worden, vorsichtig in Stücke zerbrochen, und in verdünnte Salpetersäure gelegt. Um das Stäuben der Kalkerde zu verhindern, ist es besser und zweckmäfsiger, nach Gerhardts Vorschlag die Röhre mit einem Korke zu verstopfen, sie auf der Aufsenseite zu reinigen, und sie dann noch heifs in ein langes Glas mit Wasser zu bringen, wodurch sie in Stücke zerspringt. Das Verkorken ist nothwendig, weil sonst durch den heifsen Wasserdampf etwas Kalkerde fortgeschleudert werden könnte. Man fügt dann allmälig Salpetersäure hinzu. Nachdem die Kalkerde sich vollständig aufgelöst hat, filtrirt man die ausgeschiedene Kohle ab, wäscht dieselbe gut aus und fällt in der filtrirten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor.

Ist die organische Substanz vom flüssigen Aggregatzustande, oder vom festen aber sehr flüchtig, so wägt man sie in kleinen Glaskugeln mit einem langen in eine feine Spitze sich endenden Halse auf die S. 590 erörterte Weise ab. Man bringt in die Röhre zuerst etwas Kalkerde, dann die Glaskugeln und darauf wieder Kalkerde. Die der Mündung der Röhre zunächst liegende Schicht Kalkerde mufs zuvor zum Glühen gebracht werden, ehe der hintere Theil der Röhre erhitzt wird.

Besser als reine Kalkerde wendet man bei diesen Versuchen den sogenannten Natronkalk an (den man erhält, wenn man 3 Theile Kalkerde mit der Auflösung von einem Theile Natronhydrat löscht, und das Ganze in einer Silberschale erhitzt, bis es trocken geworden ist). Man oxydirt durch denselben, wenn er mit der organischen Substanz gemengt und in hinreichender Menge angewandt worden, die Kohle zu Kohlensäure, welche sich mit den Basen verbindet, so dafs sich bei der Auflösung derselben in Salpetersäure keine Kohle ausscheidet. Ferner wird dadurch die Bildung von Cyan bei stickstoffhaltigen Körpern vollständig vermieden. Es findet hier nur der Nachtheil statt, dafs die Glasröhre stärker von Natronkalk angegriffen wird. Es ist deshalb nöthig, die salpetersaure Lösung des Natron-

Digitized by Google

kalks zu filtriren, ehe man dieselbe mit einer Silberoxydlösung versetzt, um das Chlor zu fällen.

Nach Carius bewirkt man die Oxydation der chlorhaltigen organischen Substanzen durch Erhitzung mit Salpetersäure unter Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren. Ist die zu untersuchende Substanz flüssig, so schliefst man sie in sehr kleine Röhrchen auf die Weise ein, wie das oben S. 590 bei der Analyse flüchtiger Chlorverbindungen angegeben ist. Feste Körper werden in gepulvertem Zustande in kleinen Kugelröhrchen, deren Hals zugeschmolzen wird, eingeschlossen. Man wendet ungefähr 0,3 bis 0,4 Grm. der Substanz an. Dieses kleine Röhrchen bringt man in eine an einem Ende rund zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase von ungefähr 12 Millimeter inneren Durchmessers, füllt dieselbe zur Hälfte mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 unter Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd mehr als ausreichend, um mit dem vorhandenen Chlor Chlorsilber zu bilden. Nachdem man die Röhre am obern Ende verengt hat, kocht man die Salpetersäure zur Vertreibung der atmosphärischen Luft, und schmelzt dann die Glasröhre an der verengten Stelle zu. Man schüttelt dann, damit die Spitzen des kleinen Röhrchens abbrechen, und die flüssige organische Substanz in die Salpetersäure fliefst und setzt die Glasröhre in einem Luftbade (S. 666) einer Temperatur von über 100° aus. Bei leicht oxydirbaren Substanzen ist nur ein kurzes Erhitzen bis 120° nothwendig; schwerer oxydirbare erfordern zur vollständigen Oxydation mehrere Stunden und eine Temperatur von 150° bis selbst 180°. Wenn die Verbindungen sehr schwer zersetzbar sind, so thut man gut, etwas saures chromsaures Kali hinzuzufügen. Die Menge der anzuwendenden Salpetersäure richtet sich nach der Menge des Sauerstoffs, den die Substanz zur völligen Oxydation gebraucht. Man wendet ungefähr die zwanzigfache Menge von Salpetersäure bei den Substanzen an, die am wenigsten Sauerstoff, die sechzigfache bei denen, die am meisten davon erfordern.

Nach beendigter Oxydation läfst man das Glasrohr vollständig erkalten. Es hat sich Kohlensäure und Chlorsilber gebildet. Man befreit dann durch Schütteln die Spitze der Röhre vom Chlorsilber, erwärmt sie ein wenig, so dafs sie trocken wird, und erhitzt die äufserste Spitze zum Glühen, so dafs sie durch die in der Röhre comprimirten Gase aufgeblasen wird. Man sprengt dann den Kopf der Röhre ab, bringt den Inhalt in eine reichliche Menge Wasser, filtrirt das Chlorsilber mit den Trümmern der Glaskugel und wägt es mit denselben.

Trennung der Kohle vom Brom. — In den Verbindungen der Kohle mit Brom, so wie in den bromhaltigen organischen Sub-

stanzen überhaupt bestimmt man das Brom auf dieselbe Weise, wie das Chlor. Bei der Fällung von Bromsilber ist zu beachten, dafs Bromwasserstoffsäure durch Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt wird (S. 616).

Trennung der Kohle vom Jod. — In den Verbindungen des Jods mit Kohle oder in jodhaltigen organischen Verbindungen überhaupt wird das Jod auf dieselbe Weise, wie das Chlor bestimmt. Vor der Fällung von Jodsilber mufs etwa vorhandenes freies Jod reducirt werden (S. 626). Bei Behandlung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren werden die Jodverbindungen im Allgemeinen leichter, als die Chlorverbindungen oxydirt.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Verbindungen von Kohle mit Phosphor sind nicht bekannt, aber der Phosphor macht sehr oft einen Bestandtheil in organischen Verbindungen aus. In diesen kann er als eine phosphorsaure Verbindung oder als eine Phosphorverbindung enthalten sein. Mulder hat, um das relative Verhältnifs dieser beiden Verbindungen zu finden, folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man behandelt eine gewogene Menge der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und kocht sie damit. Wenn die Substanz, wie wohl in den meisten Fällen, sich nicht darin auflöst, so wird filtrirt und in der Lösung die Menge der Phosphorsäure bestimmt und zwar, wenn es angeht, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Eine zweite Menge der Verbindung wird ebenso mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt, und in der filtrirten Lösung ebenfalls die Menge der Phosphorsäure bestimmt. Erhält man in beiden Fällen gleiche Mengen von Phosphorsäure, so enthielt die Substanz den Phosphor nur als Phosphorsäure; erhält man hingegen im zweiten Falle mehr, so erhält man durch die Differenz beider Mengen die Menge des Phosphors, welcher in einem nicht oxydirten Zustande in der Substanz enthalten war.

Da indessen in den organischen Verbindungen die Phosphorsäure und der Phosphor sich selten vollständig durch Säuren ausziehen lassen, so pflegt man die phosphorhaltigen organischen Verbindungen mit einem Gemenge von kohlensaurem und von salpetersaurem Alkali auf die Weise zu oxydiren, wie das S. 461 bei der Oxydation der schwefelhaltigen Verbindungen gezeigt worden ist. In der Auflösung der geschmolzenen Masse bestimmt man die Phosphorsäure nach Uebersättigung mit einer Säure, wenn es angeht, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia oder nach einer der anderen Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind.

Flüchtige phosphorhaltige organische Verbindungen können nach Carius auf dieselbe Weise wie die Schwefelverbindungen in zugeschmolzenen Röhren durch Salpetersäure oxydirt werden (S. 463). In

Digitized by Google

der salpetersauren Lösung fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Der Phosphorgehalt in einer organischen Substanz findet sich häufig nur zum Theil nach dem Verbrennen derselben in der Asche als Phosphorsäure. Wie derselbe darin mit Sicherheit bestimmt, und wie ein Verlust an Phosphor beim Verkohlen vermieden wird, wird weiter unten bei der Untersuchung der Asche organischer Körper erörtert werden.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — In der Verbindung des Schwefels mit der Kohle, so wie in organischen Verbindungen, in welchen der Schwefel oft nur einen geringen Bestandtheil ausmacht, findet man die Menge desselben nach Methoden, die schon im Vorhergehenden ausführlich erörtert worden sind (S. 463). Man oxydirt entweder die schwefelhaltigen organischen Substanzen auf trocknem Wege durch kohlensaure und salpetersaure Alkalien, so wie auch chlorsaures Kali, oder auf nassem Wege durch oxydirende Säuren. Auch lassen sich nach Carius diese Verbindungen durch Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren oxydiren. Enthält die organische Substanz neben Schwefel noch Chlor, so kann man die Mengen von beiden durch einen einzigen Versuch bestimmen, wenn man aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung die Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt, und in der wieder filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt (S. 456).

Hat man eine mechanische Mengung von Kohle und Schwefel zu analysiren, eine Untersuchung, die bei der Analyse des Schiefspulvers von grofser Wichtigkeit ist, so ist es am besten, den Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Lösungsmittel zu entfernen, welches die Kohle nicht angreift. Man wählt hierzu frisch nicht gelb gefärbtes Schwefelammonium oder Schwefelkohlenstoff, wodurch der Schwefel bis auf einen sehr geringen Rest, aber nicht ganz vollständig, entfernt werden kann. Durch Kochen mit Kalihydrat wird neben dem Schwefel auch etwas von der Kohle aufgelöst, und durch Erhitzen mit einer Lösung von schweflichtsaurem Natron erhält man nach Marchand die Kohle nicht ganz rein, sei es dafs sie Schwefel oder ein Natronsalz zurückhält. Erhitzt man das Gemenge von Kohle und Schwefel in Wasserstoffgas oder in Chlorgas, so wird dadurch die zurückbleibende Kohle auch in geringem Maafse geändert. Zur Analyse des Schiefspulvers hat Linck eine Methode angewendet, die den Vorzug einer grofsen Schärfe und Einfachheit hat.

Zum Trocknen (und zum nachherigen Extrahiren) des Pulvers wird eine 0,9 Centimeter weite, 14 Cent. lange, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cent. weiten Spitze ausgezogene Glasröhre be-

Digitized by Google

nutzt, welche, wo der weite Theil in den ausgezogenen übergeht, mit einem 1,5 Cent. langen, ausgeglühten, locker eingestampften Asbestpropfen versehen ist. Um zuerst das hygroscopische Wasser im Pulver zu bestimmen, wird durch die so eingerichtete Röhre, nachdem sie erst leer und dann mit dem zu untersuchenden Pulver (etwa 3 Grm.) gefüllt gewogen ist, bei gewöhnlicher Temperatur ein vollkommen trockner Luftstrom so lange (10 Stunden) durchgeleitet, bis keine Gewichtsabnahme mehr statt findet. Bewerkstelligt man das Trocknen bei 100°, so wird etwas Schwefel verflüchtigt (S. 454). Auf diese Weise getrocknet verliert das Pulver ungefähr ½ Proc. Wasser. Sodann werden etwa 3 Grm. zerriebenes Pulver in die Röhre gebracht und auf gleiche Weise getrocknet. Es ist das nöthig, weil der Wassergehalt des zerriebenen Pulvers ein anderer sein kann.

Man steckt darauf die Röhre mit der getrockneten Substanz mittelst eines Korkes auf ein zuvor gewogenes Kölbchen, an dessen Hals eine Glasröhre angeschmolzen ist, um durch diese später den Schwefelkohlenstoff abdestilliren zu können, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Man übergiefst dann die Substanz mit frisch und sorgfältig destillirtem Schwefelkohlenstoff, der rasch und ohne die geringste Trübung durch die Spitze der Röhre in das Kölbchen filtrirt. Sobald durch Wiederholung dieses Auswaschens das Kölbchen zu ein Drittel mit etwa 8 CC. Flüssigkeit angefüllt ist, wird dasselbe in einem Wasserbade bei 70° bis 80° erhitzt, wobei man den Schwefelkohlenstoff in eine trockne Vorlage, wozu man ein Reagensglas wählen kann, abdestilliren kann; das Destillat kann zur Wiederholung derselben Operation dienen, bis nach etwa sechsmaligem Aufgiefsen von 8 CC. aller extrahirbare Schwefel aus dem Pulver entfernt ist. Der im Kölbchen befindliche Schwefel wird bei 100° oder eben bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Verflüchtigt man ihn dann in einem Strome von Kohlensäuregas, so bleibt zwar etwas einer kohligen Materie zurück, die aber an Gewicht so wenig beträgt, dafs sie vernachlässigt werden kann.

Der Rückstand von Kohle und Salpeter enthält, wie schon oben bemerkt wurde, noch eine geringe Menge Schwefel (etwa 0,1 Proc.). Um diesen zu bestimmen, wägt man die Röhre, nachdem der Inhalt durch Durchleiten von trockner Luft bei 100° ausgetrocknet ist, schüttet etwa ⅓ des Gemenges in einen kleinen Kolben und wägt die Röhre wieder. In der herausgenommenen Probe wird der Schwefel durch rauchende Salpetersäure oxydirt (S. 457). Durch das Trocknen bei 100° hat das Gemenge noch etwas Wasser verloren, welches beim ersten Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nicht entwichen war. Es ist dies gleich der Differenz zwischen dem Gewicht des getrock-

neten Pulvers und der Summe der Gewichte des erhaltenen Schwefels und des getrockneten Gemenges von Kohle und Salpeter.

Die rückständige noch in der Röhre befindliche Masse wird darauf mit Wasser behandelt, um den Salpeter daraus auszuziehen. Um diesen Zweck mit wenigem Wasser zu erreichen, läfst Linck die mit Wasser getränkte Masse mit Hülfe einer Luftpumpe aussaugen, es ist jedoch bequemer, Wasser durchzudrücken. Das Gemenge wird zuerst mit kaltem Wasser getränkt und dieses nach einigen Minuten (mit Hülfe einer kleinen Luftpumpe) langsam durchgedrückt und in einem gewogenen Platintiegel aufgefangen. Dieses Tränken des Gemenges mit Wasser und Durchpressen desselben wird mit immer heifserem Wasser wiederholt. Linck hat gefunden, dafs man auf diese Weise mit der ungewöhnlich geringen Wassermenge von 18 bis 24 Grm. fast 2 Grm. Pulver vollständig bis zur Entfernung der letzten Spur von Salpeter auswaschen kann, was von grofsem Werthe ist, da bei Anwendung von grofsen Wassermassen mit dem Salpeter organische Materien extrahirt werden.

Die Salpeterlösung wird abgedampft, und die trockne Masse nach längerem Erhitzen bei 120° gewogen.

Nachdem der Asbestpropfen von dem verengten Theile der Röhre aus vermittelst eines kleinen Drahts ein wenig emporgeschoben ist, um ihn aufzulockern, kann der Inhalt der Röhre mit Hülfe eines Aspirators durch einen trocknen Luftstrom bei 100° getrocknet werden. Das Gewicht der Röhre müfste dem Gewichte des bei 100° getrockneten Gemenges von Kohle und Salpeter, weniger dem des gefundenen Salpeters gleich sein. Sie wägt aber in Wirklichkeit um ein sehr geringes mehr, weil die ausgewaschene Kohle Wasser hartnäckiger zurückhält, als die mit Salpeter gemengte. Die Differenz mufs daher als Wasser betrachtet werden, das von dem bei der späteren Verbrennung der Kohle erhaltenen Wasser abgezogen wird.

Die in der Röhre befindliche Kohle wird wegen ihres geringen Schwefelgehaltes mit etwas chromsaurem Bleioxyd gemengt; man schneidet darauf die ausgezogene Spitze ab, schiebt die Röhre in eine gröfsere Verbrennungsröhre, und bestimmt durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas auf die weiter unten zu beschreibende Weise die Menge des Kohlenstoffs, so wie die des Wasserstoffs und aus dem Verlust die des Sauerstoffs.

Zur Bestimmung des Schwefels im Schiefspulver kann man dasselbe auf die S. 457 angegebene Weise mit rauchender Salpetersäure behandeln, wodurch sämmtlicher Schwefel und ein Theil der Kohle oxydirt wird. Durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure wird sämmtliche Salpetersäure entfernt (S. 456) und darauf in der filtrirten Lösung die Schwefelsäure gefällt. Auch durch Kochen

Digitized by Google

des Pulvers mit übermangansaurem Kali (S. 459), oder durch Kochen mit Natronhydrat und Eingiefsen der verdünnten Flüssigkeit in überschüssiges mit Chlorwasserstoffsäure versetztes Chlorwasser kann der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt werden. Ferner kann man etwa 1 Grm. Pulver mit 1 Grm. Salpeter, 1 Grm. kohlensaurem Natron und 4 Grm. Chlornatrium sehr innig zusammenreiben und in einem Platintiegel bis zum Glühen erhitzen, bis die Masse weifs geworden ist. Immer ist es aber nöthig, vor dem Fällen der Schwefelsäure die Salpetersäure zu vertreiben.

Den Salpeter im Schiefspulver kann man durch längeres Ausziehen des Pulvers mit kleinen Mengen heifsen Wassers, Eindampfen der Lösung und Wägen des Salpeters bestimmen. Man bekommt auf diese Weise ein genaues Resultat, und von den Gemengtheilen des Schiefspulvers ist der Salpeter am einfachsten und genausten zu finden. Es ist nur etwas lange, ihn vollständig aus dem Rückstande auszuziehen. Das abgedampfte Salz kann man, ohne eine Zersetzung desselben zu befürchten, bei gelinder Hitze schmelzen, wenn man dabei mit Vorsicht verfährt. — Der ausgelaugte Rückstand kann gewogen werden, wenn man eine Controle für die Untersuchung haben will. Man schreibt fast allgemein vor, denselben bei 100° C. zu trocknen. Da aber hierbei ein geringer Verlust an Schwefel stattfinden kann, so ist es nach Marchand besser, das Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure vorzunehmen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in dem Gemenge von Schwefel und Kohle, welches nach dem Ausziehen des Schiefspulvers mit Wasser zurückbleibt, soll man nach Brunner etwa 0,3 Grm. des Gemenges mit 6 Grm. saurem chromsaurem Kali, 6 CC. Wasser und 18 CC. concentrirter Schwefelsäure behandeln. Statt des sauren chromsauren Kalis wählt man weit zweckmäfsiger Chromsäure, welche Ullgreen zu ähnlichem Zwecke angewendet hat, weil dann die Bildung eines sich abscheidenden Chromoxydsalzes vermieden wird. Man stellt eine tubulirte Retorte von etwa 150 CC. Inhalt so auf, dafs der Hals etwas aufwärts gerichtet steht, so dafs die durch Abkühlung condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfliefst und die Concentration der Flüssigkeit nicht merklich verändert wird. In dem Tubus der Retorte ist mittelst eines guten Korks eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre eingesetzt, deren einer Schenkel in die in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit eintaucht, und deren anderer in eine feine während des Versuchs geschlossene Spitze ausgezogen ist. An die Mündung des Retortenhalters wird vermittelst einer Kautschuckröhre eine ungefähr einen Meter lange Glasröhre angepafst. Dieselbe ist in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel so gebogen, dafs, während die eine der Retorte zugekehrte Hälfte die Richtung des Retortenhalters

Digitized by Google

hat und gleichsam die Verlängerung desselben bildet, die andere horizontal liegt. Diese letztere enthält Bimsteinstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet sind und vorher damit erhitzt waren. Das Ende ist durch Kautschuck oder vermittelst eines Korks mit dem zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Apparate verbunden, wozu man einen Kaliapparat, wie bei organischen Analysen, anwenden kann, oder, wie Brunner, eine in der ersten Hälfte mit Natronkalk und, getrennt durch einen Asbestpfropfen, in der zweiten mit von Schwefelsäure durchtränkten Bimsteinstückchen gefüllte Glasröhre von etwa 15 Cm. Länge und 2 Cm. Weite.

Nachdem das Gemenge von Kohle und von Schwefel nach sorgfältigem Trocknen und Wägen in die Retorte gebracht worden, wird die erforderliche Menge der Chromsäure und sodann die erkältete Mischung von Schwefelsäure und von Wasser hineingethan, und der Tubus mit dem mit der Glasröhre versehenen Korke geschlossen. Es wird nun die Retorte durch eine sehr kleine Flamme eines Brenners wenig erwärmt, wodurch die Entwicklung der Kohlensäure erfolgt, und die Erhitzung nach und nach bis zum Sieden der Flüssigkeit erhöht, das 5 bis 10 Minuten erhalten wird. Man hat nicht zu befürchten, dafs bei Anwendung des beschriebenen Apparats Wasserdämpfe in die Absorptionsröhre gelangen. Nach Beendigung des Kochens wird sogleich die Spitze der in dem Tubus der Retorte befindlichen Glasröhre abgebrochen, und Luft durch den Apparat gesaugt.

Man bestimmt nach dem Durchsaugen die Gewichtszunahme der Absorptionsröhre. Dieselbe wird dann wieder vorgelegt, die Spitze der Glasröhre im Tubus der Retorte wieder zugeschmolzen, und die Retorte wiederum bis zum Kochen erhitzt. Nach 5 Minuten wird wiederum Luft durch den Apparat gesaugt. Wenn das Gewicht der Absorptionsröhre sich nicht, oder nur um 2 bis 3 Milligramme vermehrt hat, so ist der Versuch beendet; im entgegengesetzten Falle mufs die Operation so oft wiederholt werden, bis keine merkliche Gewichtszunahme der Absorptionsröhre mehr zu bemerken ist.

Durch den Versuch erfährt man die Menge des Kohlenstoffs in dem Gemenge, die jedoch von der der Kohle in demselben um etwas verschieden ist, da diese nicht aus reinem Kohlenstoff besteht.

Es soll hier jedoch bemerkt werden, dafs die Bestimmung von Kohlenstoff nach diesem Verfahren keineswegs so sichere Resultate liefert, als sie durch Verbrennen der Kohle nach dem Mischen mit chromsaurem Bleioxyd in Sauerstoffgas erhalten werden.

Trennung der Kohle vom Arsenik, so wie vom Selen und vom Tellur. — In den organischen Verbindungen kann das Arsenik auf eine ähnliche Weise wie Phosphor bestimmt werden. Die flüchtigen organischen Verbindungen, so wie alle kohlehaltigen Ver-

Digitized by Google

bindungen überhaupt, in denen Arsenik einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, oxydirt man durch Salpetersäure in eingeschlossenen Röhren, wie die Schwefelverbindungen (S. 463). Man erhält Arseniksäure, welche man als arseniksaure Ammoniak-Magnesia abscheidet.

Auf eine ähnliche Weise würden auch die Verbindungen des Selens und des Tellurs mit organischen Substanzen zu untersuchen sein. Das Selen und das Tellur in ihnen wird durch die Salpetersäure in selenichte und in tellurichte Säure verwandelt.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders von dem Eisen. Analyse des Roheisens und anderer Eisenarten. — Wir kennen nur wenige Verbindungen der Kohle mit Metallen. Die wichtigsten von diesen sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen.

Die verschiedenen Arten des Eisens sind nicht Verbindungen von Eisen mit Kohle allein, sondern sie enthalten zu gleicher Zeit noch mehrere andere Stoffe, deren Bestimmung zum Theil schon deshalb mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil diese Bestandtheile oft in äufserst kleinen Mengen in den Eisenarten enthalten sind.

Diese Bestandtheile sind aufser Eisen und Kohle noch Kiesel, Schwefel, Phosphor und mehrere Metalle, unter denen Mangan fast nie zu fehlen scheint, ferner auch Stickstoff, wie im Stahl. Diese Bestandtheile werden zum Theil bei der Untersuchung der verschiedenen Eisenarten zweckmäfsig auf eine andere Art ihrer Menge nach bestimmt, als wenn sie in anderen Verbindungen enthalten sind.

Von allen Arten des Eisens enthält das weiche Eisen die geringsten Mengen von diesen Bestandtheilen, aber sie fehlen nie darin ganz, doch ist ihre Gegenwart oft auf keine andere Weise zu entdecken, als wenn man beträchtliche Mengen davon der Untersuchung unterwirft. Am meisten fremde Bestandtheile hat das Gufseisen, sowohl das graue als auch das weifse.

Die Kohle kann ihrer Menge nach in den Eisenarten nicht auf die Weise bestimmt werden, dafs man dieselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und den Rückstand als Kohle betrachtet. Denn es entweichen neben dem Wasserstoffgase auch Kohlenwasserstoffe, die sich zum Theil zu einem ölartigen Körper condensiren, während nur bei einigen Eisenarten, namentlich bei dem grauen und dem halbirten Roheisen ein Theil der Kohle als sogenannter Graphit zurückbleibt. Manche Arten von weifsem Roheisen (Spiegeleisen) werden von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oft gar nicht angegriffen, und von concentrirter heifser Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst ohne Abscheidung von Graphitblättchen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas. Bei der Lösung des grauen kohlehaltigen Eisens aber in mäfsig ver-

Digitized by Google

dünnter Chlorwasserstoffsäure bleibt der Theil der Kohle, welche man darin als ungebundene Kohle (Graphit) mit dem Eisen gemengt annimmt, ungelöst zurück; die mit dem Eisen chemisch gebundene Kohle entweicht entweder (namentlich bei Anwendung von heifser concentrirter Säure) ganz als Kohlenwasserstoff, oder sie scheidet sich zum Theil als Kohle ab, welche noch mit fremden Bestandtheilen verbunden ist, und die noch Eisen enthält, das durch fortgesetztes Kochen mit concentrirter Säure unter Entbindung von ölartigem Kohlenwasserstoff gelöst werden kann. Die Rückstände, welche bei der Behandlung von grauem Roheisen mit mäfsig concentrirter Chlorwasserstoffsäure zurückbleiben, sind grau, die, welche von weifsem Roheisen zurückbleiben (wenn bei dessen Behandlung sich überhaupt ein Rückstand gebildet hat), sind von brauner Farbe, und nach dem Trocknen mehr pulvrig.

Zur Bestimmung des Kohlegehalts im Eisen oxydirt man den Kohlenstoff zu Kohlensäure und leitet diese in einen gewogenen Absorptions-Apparat. Die Oxydation läfst sich ausführen durch direktes Verbrennen des Eisens, oder durch Verbrennen des Rückstandes der bleibt, nachdem man das Eisen (bis auf einen geringen Rest) entfernt hat.

Das sicherste und genaueste Resultat erhält man durch directes Verbrennen des Eisens. Hierzu ist es aber nothwendig, dieses vorher sorgfältig zu zerkleinern. Beim Gufseisen geschieht dies ziemlich leicht, indem man dasselbe auf einem Ambofs zu mäfsig feinen Körnern zerschlägt und diese in einem Stahlmörser weiter behandelt, bis Alles durch ein feines Drathsieb hindurchgesiebt ist. Die weichen Arten des Eisens werden vermittelst einer harten Feile in Feilspäne verwandelt, die man auf untergelegtem Papier sammelt. Eine gewogene Menge (2 bis 4 Grm.) des Eisenpulvers wird mit 3 bis 4 Theilen geglühten Kupferoxyd gemengt in ein Porcellanschiff gefüllt, und in einer Porcellanröhre*), die eine Schicht Kupferoxyd gemengt mit gröblichem Porcellanpulver enthält, in einem Strome von Sauerstoffgas geglüht, am besten vermittelst Leuchtgas in einem guten Verbrennungsofen. Man mufs bis zum lebhaften Rothglühen erhitzen, eine Temperatur, bei der auch sehr schwer schmelzbares Glas ganz weich wird. Das Sauerstoffgas wird nicht zu schnell zugeleitet, weil sonst auf der Oberfläche des Gemenges von Eisen und Kupferoxyd im Schiff eine Schmelzung eintreten kann, wodurch der Zutritt des Sauerstoffs zu den tiefern Schichten gehindert würde. Es ist dies auch der Grund, wefshalb man das Eisen mit Kupferoxyd mengt. Wenn das Eisen

*) Die Röhren aus der Königlichen Porcellan-Manufaktur in Berlin sind sorgfältiger gearbeitet und weit dauerhafter, als die aus andern Porcellanfabriken.

Digitized by Google

fein zertheilt angewendet ist, so wird das Sauerstoffgas beinahe vollständig vom Eisen absorbirt, bis die Oxydation fast vollendet ist, und man braucht von diesem Zeitpunkt an nur noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zu glühen, um sicher zu sein, dafs aller Kohlenstoff oxydirt ist. Je weniger fein das Eisen war, um so länger mufs dieses letzte Glühen fortgesetzt werden, ehe die Absorption von Sauerstoffgas ganz aufhört. Um die entstandene Kohlensäure von schweflichter Säure, herrührend vom Schwefelgehalt des Eisens, zu trennen, leitet man die entweichenden Gase zuerst durch eine mit krystallisirter, ganz wenig befeuchteter Chromsäure gefüllte Röhre, bevor sie durch ein Chlorcalciumrohr in den Absorptions-Apparat gelangen. Im Uebrigen verfährt man beim Verbrennen so, wie es später bei der Analyse organischer Substanzen beschrieben ist.

Nach Brunner soll man etwa 2 Grm. des zerkleinerten Eisens mit 12 Grm. sauren chromsauren Kalis (statt dessen man zweckmäfsiger die entsprechende Menge 8 Grm. Chromsäure nimmt, S. 741), 9 CC. concentrirter Schwefelsäure und 60 CC. Wasser in dem S. 741 beschriebenen Apparate allmälig bis zum Sieden erhitzen und dies etwa 10 Minuten lang fortsetzen. Es soll dadurch das Eisen aufgelöst und der chemisch gebundene Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt werden, während der Graphit unangegriffen zurückbleibt. Nachdem die Kohlensäure in den Absorptions-Apparat geführt ist, und man sich durch nochmaliges Erhitzen (S. 742) überzeugt hat, dafs keine Kohlensäure mehr gebildet wird, spült man den Inhalt der Retorte in ein Becherglas, verdünnt mit etwa dem zehnfachen Volumen Wasser und läfst ihn 12 Stunden ruhig stehen. Die Eisenlösung wird von dem Graphit abgegossen und dieser mit möglichst wenigem Wasser in die Retorte zurückgespült. Nach Zusatz von 5 Grm. sauren chromsauren Kalis (besser 3,3 Grm. Chromsäure), 15 CC. concentrirter Schwefelsäure und 2 CC. Wasser oxydirt man durch Erhitzen den Graphit zu Kohlensäure. Nach Ullgren gelingt die Trennung des gebundenen Kohlenstoffs auf diese Weise nicht, und man erhält überhaupt leicht zu wenig Kohlenstoff (S. 733).

Die vorherige Entfernung des Eisens, um dann im Rückstand den Kohlenstoff zu bestimmen, kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Es ist hierbei besonders zu berücksichtigen, ob das Eisen vorher zerkleinert werden mufs. Denn wenn das nothwendig ist, so kann man es meistens auch so fein machen, dafs es direct verbrannt werden kann.

Am bequemsten ist wohl die von Berzelius herrührende Methode, das Eisen in einem Strome von trocknem Chlorgase zu erhitzen. Man entwickelt das Chlorgas aus Braunstein, der keine Kohlensäure-Salze enthalten darf, in einem Apparat, wie er S. 479 be-

Digitized by Google

schrieben ist, leitet es durch eine kleine mit Wasser gefüllte Waschflasche, dann zum Trocknen über Bimstein, der mit concentrirter Schwefelsäure getrennt ist, und darauf in eine etwas weite etwa 1 Meter lange Verbrennungsröhre. In diese hat man vorher das zu untersuchende in einem Porcellanschiffchen befindliche Eisen eingeschoben, so dafs das Schiff etwa 20 Cm. vom vordern Ende der Röhre entfernt ist. Aus dem hintern Ende, in welchem mittelst eines Korkes eine Gasleitungsröhre eingesetzt ist, wird das Chlorgas fortgeleitet, so dafs man dadurch nicht belästigt wird. Das Eisen braucht nicht zerkleinert zu sein, nur ist zu empfehlen, die Stücke nicht so grofs zu nehmen, dafs sie seitlich über den Rand des Schiffs ragen. Wenn die Luft aus der Röhre verdrängt ist, wenn also das aus dem Rohr tretende Chlorgas von Kalilauge bis auf ganz kleine Bläschen absorbirt wird*), was übrigens der Fall ist, wenn das durchgegangene Gas etwa das vierfache Volumen des zu Anfang mit Luft gefüllten Raumes des Apparats einnimmt, so erhitzt man die Röhre da wo das Schiff liegt und dahinter auf eine Strecke von etwa 30 Cm. bis zum dunkeln Rothglühen. Es geschieht dies am bequemsten über einem Verbrennungsofen. Bei einem etwas lebhaften Strome von Chlorgas fängt das Eisen an zu erglühen, indem sich flüssiges Eisenchlorür bildet, das später in Chlorid übergeht, welches sich hinter der erhitzten Stelle in der Röhre absetzt. Dadurch, dafs man zur geeigneten Zeit ein neues Stück der Röhre, von hinten anfangend, erkalten läfst, kann man erreichen, dafs die Röhre sich nicht verstopft. Sollte dies dennoch stattfinden, was man daran sieht, dafs dann das Chlor-

---

*) Will man über das Volumen des nicht absorbirten Gases ein Urtheil gewinnen, so leitet man das Gas in eine mit einer Lösung von etwas verdünntem Kali oder Natronhydrat gefüllte Glasröhre, die in einer solchen Lösung umgekehrt ist. Zu diesem wie zu ähnlichen Zwecken kann man, um das lästige Füllen und Umkehren zu vermeiden, ein Glasrohr anwenden, das an dem obern Ende nicht zugeschmolzen ist, sondern in eine etwa 1^{mm} weite Glasröhre endigt, die kurz über dem weitern Rohre etwa 1 Cm. nach abwärts und dann wieder nach aufwärts gebogen ist. Der letztere nach oben gerichtete Schenkel ist dicht über der Biegung zu einer kleinen Kugel aufgeblasen und endigt etwa 4 Cm. über derselben. Auf dieses Ende schiebt man einen Schlauch, bringt einen Quetschhahn an, und steckt in das andere Ende des Schlauchs eine Vollpipette. Man stellt das Glasrohr in die Kalilauge, öffnet den Quetschhahn, saugt, bis die kleine Kugel etwa halb voll ist und schliefst den Quetschhahn. — Will man sich übrigens Chlorgas bereiten, welches von luftfreier Kalilauge bis auf kaum sichtbare Bläschen absorbirt wird, so erhitzt man eine durch Kochen (am bequemsten in einem luftverdünnten Raume) luftfrei gemachte Lösung von saurem chromsaurem Kali oder von Chromsäure mit auf gleiche Weise luftfrei gemachter Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben, der bis auf einen kleinen Theil mit der Flüssigkeit gefüllt ist. Man nimmt so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs die Flüssigkeit etwa 10% Chlorwasserstoff enthält, und an Chromsäure ein Drittel oder die Hälfte mehr, als zur vollständigen Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure nöthig ist.

Digitized by Google

gas in Blasen in die Natronlauge tritt, so kann man dies durch allmäliges Erhitzen der Röhre mit einem Bunsen'schen Brenner leicht beseitigen. Wenn das Gas in der Röhre hinter dem Schiff nicht anders gefärbt ist, als vor demselben, läfst man nach kurzer Zeit die Röhre allmälig erkalten, unterbricht den Chlorstrom, und zieht das Schiff mit einem Häckchen vorsichtig heraus, nachdem man vorher das Chlorgas aus der Röhre durch Luft verdrängt hat. In dem Rückstand ist meistens noch etwas Schwefel und Phosphor, so wie ein Theil des Mangans enthalten.

Das Schiff mit der Kohle bringt man in eine Porcellanröhre, die eine Schicht von etwa 30 Cm. Kupferoxyd enthält (S. 744) und verbrennt dann die Kohle in Sauerstoffgas. Eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase reicht nur dann aus, wenn das Eisen keinen Graphit enthält. Nimmt man zum letzten Drittel der Schicht Kupferoxyd nicht zu dünne Drehspäne von reinem Kupfer, die durch Erhitzen an der Oberfläche oxydirt sind, und erhitzt man dieses Kupferoxyd nur bis zum dunklen Rothglühen, so wird alles Chlor, welches noch etwa in der Kohle enthalten war, in dem Verbrennungsrohr zurückgehalten. Die Kohle ist übrigens frei von Chlor, wenn man sie einen Tag in trockner Luft stehen läfst. Die entstehende Kohlensäure wird hier, wie überhaupt fast ohne Ausnahme durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, bevor sie in den Absorptionsapparat gelangt.

Es wird jedoch bei diesem Verfahren immer ein Theil der Kohle durch das Chlor verflüchtigt, beim Gufseisen etwa 0,1 $\frac{0}{0}$, beim Stahl etwas weniger, am wenigsten beim Schmiedeeisen.

Nach einer zweiten ebenfalls von Berzelius herrührenden Methode wird das Eisen gepulvert, oder wenn es weich ist, in Feilspähne verwandelt, da die Operation in dem Maafse schneller geht, als die Vertheilung gröfser ist. Hierauf wird eine gewogene Menge mit einer mäfsig verdünnten Auflösung von neutralem Kupferchlorid digerirt, die mehr als hinreichend ist, um das Eisen in Eisenchlorür zu verwandeln. Es entwickelt sich jedoch hierbei meistens etwas Gas, welches nach Kohlenwasserstoff riecht, auch wenn man nicht erwärmt. Wendet man statt Kupferchlorid schwefelsaures Kupferoxyd an, so wird dadurch diese geringe Entwickelung von Kohlenwasserstoff vermehrt. Beim Erwärmen geht die Auflösung schneller vor sich, aber es entweicht dann noch mehr Kohlenwasserstoff. Wenn nach längerer Zeit sich durch Fühlen mit einem Glasstabe keine harten Körner mehr erkennen lassen, versetzt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, sie läfst sich sonst nur schlecht filtriren, filtrirt sie durch ein Filter von Asbest ab, bringt sämmtliche mit dem ausgefällten Kupfer gemengte Kohle auf den Trichter, und wäscht zuerst mit starker Chlorwasserstoffsäure zur Entfernung des Kupferchlorürs und dann mit

Wasser aus. Ein Asbestfilter stellt man sich her, indem man in einen kleinen Glastrichter einige Stückchen Glas legt, die eben hinreichend grofs sind, um sich in der Trichterröhre, da wo sie in den Trichter übergeht, fest zu setzen, und auf diese einige Schichten langfaserigen benetzten Asbest (der vorher mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, ausgewaschen und geglüht worden ist) zusammen etwa 5^{mm} dick ausbreitet und etwas festdrückt. Um das Filtriren zu beschleunigen, kann man den Trichter durch ein Barometerrohr verlängern, oder ihn auf eine Woulfsche Flasche oder einen dickwandigen Kolben ohne eingedrückten Boden stecken, und darin die Luft verdünnen.

Nach dem Trocknen bringt man den Rückstand mit dem Asbest in ein geräumiges Porcellanschiff, reinigt den Trichter durch Abputzen mit etwas feuchtem Asbest, schiebt das Schiff in eine mit Kupferoxyd gefüllte Röhre und verbrennt in Sauerstoffgas.

Berzelius benutzte zum Filtriren der Kohle, nachdem das abgeschiedene Kupfer durch Erwärmen mit einer concentrirten stark chlorwasserstoffsauren Lösung als Kupferchlorür gelöst war, eine gewogene Glasröhre, wie sie bei der Analyse des Schiefspulvers von Linck benutzt ist (S. 738), nur kürzer, wägte die Röhre mit dem Inhalt nach dem Trocknen bei 130° und analysirte einen gewogenen Theil des Rückstandes, nachdem in demselben die Kohle verbrannt war. Um ein genaues Resultat zu erlangen, ist indessen, wie schon S. 734 bemerkt ist, eine Wägung der entstehenden Kohlensäure nöthig, und es kann dann das Auflösen des metallischen Kupfers unterbleiben. Wendet man zum Filtriren eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase an, die sich in das Verbrennungsrohr hineinschieben läfst, so kann das Uebertransportiren des Rückstandes in ein Schiff unterbleiben; man mufs nur vor dem Einschieben in das Verbrennungsrohr den Asbest von unten her aufstofsen, so dafs das Sauerstoffgas durchstreichen kann. Aber auch nach diesem Verfahren scheint sich ein Verlust an Kohlenstoff, abgesehen von der Spur entwickelten Kohlenwasserstoffgases, nicht vermeiden zu lassen.

Ullgren löst etwa 2 Grm. zerkleinertes Eisen in einer Lösung von 10 Grm. schwefelsaurem Kupferoxyd in 50 CC. Wasser bei gelinder Wärme auf (vergleiche S. 747), giefst die Lösung, wenn sich Alles gut abgesetzt hat, vorsichtig ab, spritzt den Rückstand mit wenigem Wasser in einen Kolben, so dafs die Flüssigkeit 25 CC. beträgt, vermischt sie mit 40 CC. concentrirter Schwefelsäure, läfst erkalten und setzt 8 Grm. Chromsäure hinzu. Der Kolben von etwa 150 CC. Inhalt ist oben am Hals kugelig aufgeblasen und an dieser Stelle mit einem angeschmolzenen etwas nach oben gerichteten Ableitungsrohr versehen. Das letztere, dicht am Kolben zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, steht in Verbindung mit einer aufrechten weitern

Digitized by Google

in der Mitte zu einer Kugel von etwa 80 CC. Inhalt aufgeblasenen Glasröhre. Aus dieser Kühlröhre gelangt die Kohlensäure durch eine Schicht mit Schwefelsäure getränkten Bimstein, welche eine enge und hohe Woulfsche Flasche von 250 CC. Inhalt ganz anfüllt, und durch ein langes Chlorcalciumrohr in den gewogenen Absorptionsapparat. Ullgren benutzt hierzu eine U-förmige Röhre, die zu $\frac{9}{10}$ ihrer Länge mit Kalihydrat getränkten Bimstein, am letzten Ende mit Chlorcalcium gefüllt ist. Man schliefst den Kolben mit einem durchbohrten Stöpsel, durch den ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche heruntergeht. Dasselbe ist zu Anfang des Versuchs durch einen übergeschobenen Schlauch und eingesteckten Glasstab verschlossen.

Den Kolben mit der Mischung stellt man in einen Drathkorb und erhitzt ihn allmälig, bis eine so lebhafte Gas-Entwickelung eintritt, dafs die Masse überzusteigen droht; man erhält nun die Temperatur auf demselben Punkte, so lange die Gasentwickelung gleich lebhaft bleibt; sobald sie aber abnimmt, erhöht man die Temperatur wieder, so dafs im Kühlrohre weifse Dämpfe aufzusteigen beginnen, und setzt dies so lange fort, bis die Gasentwicklung nur noch schwach ist. Dann werden mittelst eines Aspirators etwa 5 bis 6 Liter Luft durch den Apparat gesaugt, nachdem man statt des Glasstabs ein Kalirohr in den Schlauch gesteckt hat. — Den die Kohlensäure auch bei sehr rascher Entwickelung vollständig absorbirenden mit Kali getränkten Bimstein bereitet man nach Ullgren durch Eintragen von kleinen Körnern Bimstein in eine etwas über 100° erhitzte Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 3 Theilen Wasser, bis eine beinahe trockene Masse entsteht. Diese schüttelt man in einem Glase bis sie so weit abgekühlt sind, dafs die Körner nicht mehr an einander kleben. — Die vorherige Behandlung des Eisens mit schwefelsaurem Kupferoxyd ist nach Ullgren erforderlich, weil sonst bei manchen Arten von Roheisen die vollständige Oxydation des Kohlenstoffs nur sehr langsam vor sich geht.

Boussignault wendet statt des Kupferchlorids Quecksilberchlorid an, wobei gar kein Kohlenwasserstoff entweicht, auch wenn man erwärmt. Er reibt 1 Theil Feilspäne mit 15 Theile des Chlorids und wenig Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Mörser zusammen, spült Alles in ein Becherglas und erwärmt einige Zeit bis 80° oder 100°. Wegen der Menge des sich hierbei bildenden Quecksilberchlorürs, welches schlecht zu filtriren ist, ist die weitere Operation umständlich. Boussignault erhitzt den mit heifsem Wasser ausgewaschenen Rückstand in einem Strom von reinem Wasserstoffgas zum dunklen Rothglühen, wägt den Rückstand, entfernt die Kohle durch Glühen, erhitzt wieder in Wasserstoffgas und wägt nochmals, um durch den Verlust die Menge der Kohle zu finden. Das giebt aber ein zu hohes

Digitized by Google

Resultat, man mufs die entstehende Kohlensäure wägen. Das entstandene Quecksilberchlorür läfst sich übrigens beseitigen, wenn man, nachdem die klare Lösung abfiltrirt ist, auf den Rückstand eine gesättigte Lösung von Jodkalium giefst, wodurch sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber lösliches Jodkalium-Queksilberjodid bildet. Damour hängt, statt Feilspäne zu nehmen, das Stückchen Stahl in einer Platinspirale in der Lösung des Quecksilberchlorids auf und erhitzt etwa 36 Stunden lang bis 80°. Es wird dadurch das Eisen aus dem Stahl aufgelöst, ebenso auch aus Schmiedeeisen; behandelt man Gufseisen auf gleiche Weise, so überzieht sich dieses bald mit einer Schicht von Quecksilber und Kohle, die die weitere Zersetzung hemmt.

Die Auflösung des Eisens läfst sich nach Berzelius statt durch Kupferchlorid auch dadurch ausführen, dafs man das zu untersuchende Stück Eisen auf die wenigstens sechsfache Menge zu einem Kuchen geschmolzenen Chlorsilber legt, Wasser hinzu setzt und unter Abhaltung des Zutritts der Luft längere Zeit stehen läfst. Die Operation dauert lange, wenn das Stück Eisen etwas dick ist.

Nach einem von Weyl angegebenen Verfahren löst man das Eisen mit Hülfe eines elektrischen Stromes auf. Man klemmt ein gewogenes Stück Eisen von passender Form in eine Platinpincette ein, verbindet diese mit dem positiven Pol eines Bunsenschen oder Groveschen Elementes und stellt sie so fest, dafs das Stück Eisen, so weit es aufgelöst werden soll (etwa 4 Grm.), in stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure taucht. Diese ist in einem flachen etwa 1 Cm. weiten Glascylinder fest aufgestellt, so dafs beim blofsen Berühren des Apparates die gegenseitige Stellung von Eisen und Säure nicht geändert wird. Das aus der Säure hervorragende Stück Eisen mufs so lang sein, dafs die Spitzen der Pincette wenigstens noch etwa 1 Cm. über der Oberfläche der Flüssigkeit sich befinden. Als negativen Pol hat man, bevor das Eisen mit der Säure in Berührung kommt, ein Platinblech eingetaucht. Um zu verhindern, dafs durch das an dem Blech sich entwickelnde Wasserstoffgas Flüssigkeitstheilchen auf das Eisen gespritzt werden, kann man vorher die Pincette in einem kleinen Trichter derart befestigen, dafs der Trichterrand etwa 1^{mm} in die Flüssigkeit taucht, wenn das Eisenstück die richtige Stellung einnimmt. Es ist wohl am zweckmäfsigsten, zuerst den Apparat fest aufzustellen, und dann zuletzt die verdünnte Säure bis zur passenden Höhe einzugiefsen.

Regulirt man dann durch Nähern oder Entfernen und durch mehr oder minder tiefes Eintauchen des Platinblechs den Strom derartig, dafs sich nur Eisenchlorür und nicht Chlorid bildet, dafs aber beim weitern Verstärken die Chloridbildung anfängt, was man an der Färbung der

vom Eisen herunterfliefsenden Lösung erkennen kann, so löst sich bei Anwendung von Spiegeleisen das Eisen ohne Gasentwicklung auf. Ist nach mehr oder weniger Stunden das eingetauchte Eisen aufgelöst, so hört der Strom auf, man entfernt dann die Kohle vollständig von dem Eisen mittelst eines Platindraths und einer Spritzflasche, und wägt das getrocknete Eisen. Sämmtliche Kohle wird auf einem Asbestfilter gesammelt (S. 748), und in Sauerstoff verbrannt. Man scheint hierbei dieselbe Menge Kohle zu erhalten, wie durch Chlorgas.

Nimmt man statt des Spiegeleisens Stahl, so findet bei gleichem Verfahren ein beträchtlicher Verlust an Kohlenstoff statt, wie Rinmann zuerst bemerkt hat. Man erhält aber aus Stahl etwa dieselbe Menge Kohle, wie durch Kupferchlorid, wenn man etwa zehnprocentige Chlorwasserstoffsäure und 2 oder 3 Elemente anwendet, so dafs sich Eisenchlorid bildet, während auf diese Weise aus Spiegeleisen viel zu wenig Kohle erhalten wird. Bei manchen Arten von Roheisen scheint es schwierig zu sein, das Auflösen so zu reguliren, dafs kein gröfserer Verlust an Kohlenstoff stattfindet. Es kommt zuweilen vor, dafs das Platinblech bei diesen Versuchen sich schwärzt, es scheint das aber nicht von Kohle herzurühren, sondern von fremden Metallen, die in der Lösung enthalten waren.

Das Eisen läfst sich in grob zerkleinertem Zustande auch dadurch auflösen, dafs man es unter Wasser mit Jod oder mit Brom zusammenbringt. Nach Berthier erhält man aus einem siliciumhaltigen Eisen auf diese Weise zu wenig Kohle. Durch Brom erhält man aus Stahl viel zu wenig Kohlenstoff, auch wenn man das Auflösen bei 0° vornimmt, durch Jod dagegen nahezu die richtige Menge. Der Rückstand enthält nach dem Auswaschen Jod in gröfserer Menge, Brom in geringerer.

Nach Berthier kann man das fein zertheilte Eisen oxydiren ohne Verlust an Kohlenstoff, wenn man es flach ausgebreitet mit Wasser befeuchtet an der Luft stehen läfst. Man mufs das oberflächlich oxydirte Eisen häufiger mit etwas Wasser reiben und das Oxyd abschlämmen, um eine vollständige Oxydation zu erreichen, und zuletzt Alles abdampfen und mit Chlorwasserstoffsäure das Oxyd lösen. Diese Methode ist umständlich und erfordert zur Ausführung längere Zeit.

Es ist schon oben (S. 743) bemerkt worden, dafs in einigen Fällen nicht sämmtlicher Kohlenstoff in derselben Verbindung im Eisen enthalten ist. In den grauen Arten des Roheisens ist ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil aber ist als reine krystallinische Kohle (Graphit) mit dem Eisen vereinigt. Auf diesen Unterschied hat Karsten zuerst aufmerksam gemacht. Um nun die Menge des Graphits in einem

Digitized by Google

Roheisen auszumitteln, löst man eine gewogene Menge desselben durch Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure auf, läfst die mit Wasser verdünnte Lösung ruhig stehen, giefst die klare Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand nochmals mit starker Chlorwasserstoffsäure. Derselbe enthält die krystallinische Kohle (Graphit) und häufig eine Kohle, die aufser Wasserstoff und Sauerstoff noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren, enthält. Je concentrirter die Chlorwasserstoffsäure ist, die man anwendet, und je länger man kocht, desto weniger bleibt von der Kohle zurück, welche chemisch mit dem Eisen verbunden war. Nachdem man den Rückstand, wenn möglich durch Decantiren, sonst durch Filtriren durch ein Asbestfilter (S. 748), ausgewaschen hat, kocht man ihn mit einer nicht zu concentrirten Auflösung von Kalihydrat, weil sich sonst auch etwas von dem fein zertheilten Graphit auflösen könnte, am besten in einer Platinschale, wodurch die Kohlenverbindung und die vorhandene Kieselsäure aufgelöst wird, und filtrirt durch dasselbe Asbestfilter. Dann wäscht man den Rückstand aus, zuerst mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoffsäure, mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Nach mäfsigem Erhitzen wird in dem Rückstand der Kohlenstoff bestimmt durch Verbrennen in Sauerstoffgas (S. 747). Hat man nun den ganzen Gehalt an Kohle in einem anderen Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war.

Wird aus einem Eisen aller chemisch gebundener Kohlenstoff durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure als Kohlenwasserstoff entwickelt, so empfiehlt Fresenius, denselben, besonders wenn überwiegend Graphit vorhanden ist, dadurch direct zu bestimmen, dafs man das sich entwickelnde Gas mit Luft gemengt über glühendes Kupferoxyd leitet und die entstehende Kohlensäure bestimmt. Das hierbei zu befolgende Verfahren (auch zur Verhinderung von Explosionen) ist später bei der Analyse organischer Körper beschrieben. Es soll hierbei jedoch bemerkt werden, dafs man keine Sicherheit hat, dafs nicht ein erheblicher Theil des Kohlenwasserstoffs in der Lösung oder in der Leitung, so weit man diese später nicht glühen kann, zurückbleibt.

Ein zweiter wichtiger Bestandtheil der Eisenarten ist der Kiesel. Dieser fehlt fast nie, und kann in nicht ganz unbedeutender Menge bei Gegenwart von weniger Kohle im Eisen enthalten sein, wohl meistens als Kieseleisen.

Wird das Eisen, welches Kiesel enthält, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so verwandelt sich der Kiesel theils in Kieselsäure, theils in Kieseloxyd. Es ist noch nicht sicher nachgewiesen, dafs hierbei

auch etwas Kieselwasserstoff entsteht. Es ist nach Schafhäutl nur das graue Roheisen, das bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen Rückstand hinterläfst, der Kieseloxyd enthält, und daher mit Ammoniak übergossen Wasserstoffgas entwickelt, indem sich Kieselsäure bildet.

Bei der Behandlung des weifsen Roheisens mit Chlorwasserstoffsäure bleibt der gröfste Theil der Kieselsäure in der Lösung, während beim grauen Roheisen fast aller Kiesel als Kieselsäure gemengt mit Kieseloxyd im Rückstande bleibt.

Um die ganze Menge des Kiesels als Kieselsäure zu erhalten, löst man das Eisen in Königswasser auf, dampft die Lösung mit dem Rückstande im Wasserbade oder zuletzt bei etwa 120° ab, erhitzt die getrocknete Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in möglichst geringer Menge, bis alles entstandene Eisenoxyd sich wieder gelöst hat, fügt dann erst Wasser, und zwar in reichlicher Menge, hinzu und filtrirt. Der unlösliche ausgewaschene Rückstand enthält neben der Kieselsäure noch meistens Eisen und Graphit. Man schmelzt ihn nach längerem Glühen beim Zutritt der Luft mit der drei- oder vierfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron, indem man dann und wann ein klein wenig Salpeter hinzusetzt, wenn noch unverbrannter Graphit vorhanden ist. Aus der geschmolzenen Masse wird nach dem Behandeln mit Wasser durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure abgeschieden. Sie ist gewöhnlich rein, und enthält nur selten Spuren von fremden Bestandtheilen, namentlich Titansäure, auf deren Anwesenheit sie zu prüfen ist.

Mit der Bestimmung der Kieselsäure kann man die des Schwefels und Phosphors vereinigen. Man verfährt dann wie S. 563 angegeben ist, namentlich glüht man den Rückstand nicht an der Luft vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron, welches frei sein mufs von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die erhaltenen Lösungen vereinigt man, bestimmt in einem gemessenen Theile die Phosphorsäure, und in einem andern die Schwefelsäure. Wenn man die stark verdünnte Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorbaryum längere Zeit, etwa 24 Stunden, stehen läfst, so ist die Schwefelsäure so gut als vollständig abgeschieden. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Lösung kann zur Bestimmung des Mangans verwendet werden. Man fällt die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure, nach einiger Zeit das Eisenoxyd, wie dies weiter unten angegeben ist, und filtrirt die schwefelsaure Baryterde und das Eisenoxyd gemeinschaftlich.

Weil das Eintrocknen einer Lösung von Eisenchlorid weit weniger leicht von Statten geht, als das einer Lösung von Eisenchlorür, so kann man auch zur Bestimmung der Kieselsäure das Eisen in Chlorwasserstoffsäure statt in Königswasser auflösen, und übrigens wie

Digitized by Google

oben verfahren. Es läfst sich dann in derselben Portion auch der Schwefel und der Phosphor bestimmen, nur mufs das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet werden, wie dies weiter unten angegeben ist. Es wird, wenn überhaupt, sich wohl nur ausnahmsweise hierbei Siliciumwasserstoffgas bilden.

Caron bedient sich zur Bestimmung des Kiesels im Eisen des Chlorwasserstoffgases gemengt mit atmosphärischer Luft, welches Gemenge über das rothglühende Eisen geleitet wird, das in einem Platinschiffchen in einem Porcellanrohre liegt. Es entweicht das Eisen als Chlorid, und die Kohle als Kohlensäure, und im Schiffchen bleibt der Kiesel als Kieselsäure zurück. Wenn das Eisen Spuren von Titan, von Aluminium und von Calcium enthält, so bleiben die Oxyde, oder in letzterem Falle die Chlorverbindungen dieser Metalle zurück, deren Mengen man dann leicht bestimmen kann.

Zur Bestimmung des Schwefels, der immer nur in geringer Menge im Eisen, auch im rothbrüchigen, enthalten ist, löst man nach Berzelius etwa 5 bis 10 Grm. Eisen in (10proc.) Chlorwasserstoffsäure auf und leitet das Gas durch eine Vorlage, die eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak enthält. Man wendet den S. 475 angegebenen Apparat an, und bringt in die längere weite Gasableitungsröhre (S. 476) nahe der Vorlage einen Pfropfen von Baumwolle, damit keine von der Flüssigkeit in die Höhe gerissenen Theile dem Gase folgen, und läfst die Chlorwasserstoffsäure allmälig zu fliefsen. Wenn die Gasentwickelung namentlich zu Ende sehr träge wird, so kann man die Lösung erwärmen, auch bis zum Kochen erhitzen, wenn man nur dafür sorgt, eine so kleine Flamme nahe unter den Kolben zu stellen, dafs durch dieselbe fortwährend nur eine geringe Menge Wasserdampf erzeugt wird. Nach beendeter Auflösung leitet man durch ein in den Trichter eingepafstes Glasrohr einen langsamen Luftstrom durch, um allen Schwefelwasserstoff in die Vorlage zu bringen. Der in Chlorwasserstoffsäure ungelöst bleibende Rückstand in dem Kolben ist fast immer frei von Schwefel. — Auch wenn das Eisen schwefelfrei ist, erzeugt sich in der Silberoxydauflösung ein geringer schwarzer Niederschlag, der aber aus Kohlensilber besteht, herrührend von Kohlenwasserstoff. Den Niederschlag oxydirt man durch rauchende Salpetersäure, dampft mit Chlorwasserstoffsäure ein und fällt in der filtrirten Flüssigkeit die Schwefelsäure. Man kann auch das Schwefelsilber durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter oxydiren.

Die von der schwefelsauren Baryterde getrennte Flüssigkeit kann auf einen möglichen Gehalt an Arsenik untersucht werden.

Digitized by Google

Dafs der Schwefel auch unmittelbar in Schwefelsäure übergeführt werden kann, ist schon S. 753 angegeben; das dadurch erhaltene Resultat ist aber nicht so genau.

Die Bestimmung des Phosphors im Eisen kann auf die S. 563 angegebene Weise ausgeführt werden, wobei sich auch die Kieselsäure bestimmen läfst (S. 753). Ferner kann man auch so verfahren, dafs man etwa 3 Grm. Eisen in warmer Salpetersäure (nicht in Königswasser) auflöst, die Lösung in einer Porcellanschale eindampft, den Rückstand stärker erhitzt, bis die Salpetersäure meist vertrieben ist, und ihn dann in einem Platintiegel mit der etwa dreifachen Menge kohlensaurem Kali-Natron schmelzt. Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser aus, unter Zusatz von etwas Alkohol, wenn die Lösung durch Mangansäure grün gefärbt ist, übersättigt die filtrirte Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen ab, und fällt aus der filtrirten Lösung phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Enthält das Eisen Arsenik, so fällt man zuvor aus der von der Kieselsäure filtrirten Lösung die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff (S. 393).

Um Arsen, Kupfer und Antimon im Eisen zu bestimmen, löst man das Eisen in Königswasser auf, leitet durch die verdünnte und mit Ammoniak neutralisirte Lösung schweflichte Säure, um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren, und läfst die Lösung nach dem Vertreiben der überschüssigen schweflichten Säure mit Schwefelwasserstoff einige Zeit stehen, wodurch Schwefelarsen gefällt wird, gemengt mit Schwefelantimon und Schwefelkupfer, falls Antimon und Kupfer im Eisen enthalten sind, welche Schwefelmetalle nach früher angegebenen Methoden getrennt werden.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Eisen wird am besten so ausgeführt, dafs man denselben daraus entwickelt und mifst, wie dies im folgenden Abschnitt angegeben ist.

Das Eisen kommt mit Molybdän verbunden vor, namentlich in den sogenannten Eisensauen im Mannsfeldschen. Die Zerlegung derselben ist schon S. 360 erörtert worden.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phosphors bestimmt werden. Man löst das Eisen in Salpetersäure auf, und verdampft die Lösung bis zur Trocknifs. Durch Glühen der trocknen Masse mit kohlensaurem Alkali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Alkali, in Wasser auflöst. Wenn man sich überzeugt hat, dafs in der Auflösung keine Phosphorsäure enthalten ist, so fällt man, nachdem die Auflösung durch Salpetersäure neutralisirt worden ist, die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul (S. 371). Ist Phosphor-

Digitized by Google

säure zugegen, so fällt man die Phosphorsäure erst als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und dann, nach Reduction der Chromsäure, durch Ammoniak Chromoxyd, welches man nach dem Auswaschen mit etwas Salpeter schmelzt. Aus der filtrirten wässerigen Lösung kann dann die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so wird dieses auf die S. 366 beschriebene Weise ausgeschieden.

Zur Bestimmung des Mangans, welches oft in gröfserer Menge im Eisen enthalten ist, fällt man aus der Lösung des Eisens, welche man auf die S. 753 beschriebene Weise erhalten kann, nach möglichster Neutralisation der kalten Lösung mit Ammoniak, das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak versetzt, so dafs sie aber noch etwas sauer bleibt, und dann einige Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium gekocht, wodurch sich Schwefelmangan abscheidet. Nach dem Wägen wird es auf seine Reinheit untersucht.

In dem Roheisen können noch mehrere Metalle enthalten sein, wie Nickel, Kobalt, Aluminium, Titan, Magnesium, Calcium, Kalium und Natrium, theils als solche, theils als Oxyde in der dem Eisen beigemengten Schlacke. Nach Lippert löst man etwa 10 Grm. des Eisens in Chlorwasserstoffsäure auf, und zwar in einer Platinschale, falls Thonerde und Alkalien bestimmt werden sollen. Nachdem die Lösung eingetrocknet, der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt und dann mit Wasser ausgezogen ist, oxydirt man das Eisenoxydul in der Lösung in einer grofsen Porcellanschale nach Zusatz einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffsäure durch Kochen mit Salpetersäure, läfst erkalten, verdünnt stark mit Wasser, setzt unter starkem Umrühren eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit sich eben dauernd trübt, erhitzt dann schnell bis zum Kochen, filtrirt durch ein Faltenfilter und wäscht mit kochendem Wasser aus. Es kann auf diese Weise das Eisenoxyd vollständig abgeschieden werden, ohne dafs Nickeloxyd oder Kobaltoxyd mitgefällt werden, nur ist nöthig, dafs die Lösung viel Chlorammonium enthält und jedenfalls sehr stark verdünnt ist. Aus der filtrirten Lösung kann man durch längeres Stehenlassen mit Schwefelammonium die darin enthaltenen Metalle nebst Thonerde fällen, und in dem Filtrate nach dem Verflüchtigen des Chlorammoniums die alkalischen Erden und die Alkalien bestimmen. Wegen der grofsen Menge der anzuwendenden Reagentien ist es nothwendig, die Operationen mit denselben Mengen Reagentien auf ganz gleiche Weise, nur ohne Eisen, zu wiederholen, um zu erfahren, welcher Theil der gefundenen Substanzen in die Analyse auf die eine oder andere Weise hineingebracht ist. Aus dem zuerst gebliebenen Rückstande scheidet man

Digitized by Google

die Kieselsäure ab (S. 753), behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, fällt darauf durch Schwefelammonium und prüft noch auf Kalkerde. Diesen durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag kann man mit dem ersten dadurch erhaltenen gemeinschaftlich weiter untersuchen. — In der Hauptmasse des gefällten Eisenoxydes kann Titansäure und auch etwas Thonerde enthalten sein, man glüht ihn in einer Porcellanröhre in einem Windofen in Wasserstoffgas, zieht aus dem erkalteten Rückstand das metallische Eisen durch stark verdünnte Salpetersäure aus, und schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, um Kieselsäure, Titansäure und Thonerde zu trennen (S. 696). — Wird Eisen vermittelst eines galvanischen Stroms in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, so bleibt nach Lippert alles Titan in dem Rückstand, der daher, nachdem die Kohle verbrannt, zur Bestimmung der Titansäure benutzt werden kann.

Es ist noch zu bemerken, dafs in manchem Eisen, namentlich in dem gefrischten Eisen und dem Puddeleisen kleine Mengen von Schlacken innig gemengt vorkommen können. Die Bestimmung derselben ist schwierig, weil beim Auflösen des Eisens meistens auch die Schlacke aufgelöst wird. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wird sich hierzu wohl am besten eignen. Wenn das Eisen nach längerer Zeit aufgelöst ist, wäscht man den Rückstand durch Decantiren aus, zersetzt das Quecksilberchlorür durch überschüssiges Cyankalium, wäscht wieder durch Decantiren aus, und trennt das metallische Quecksilber zum gröfsten Theil von dem Rückstand. Nach dem Trocknen verbrennt man die Kohle, löst die Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronhydrat auf, wäscht vollständig aus und glüht den Rückstand zuerst in Wasserstoffgas, dann in trocknem luftfreiem Chlorgas. Nach dem Ausziehen mit Wasser und nochmaligem Kochen mit etwas kohlensaurem Natron bleibt dann die Schlacke mehr oder weniger rein zurück. Statt das Eisen zum gröfsten Theil durch Quecksilberchlorid zu entfernen, kann man das Eisen auch durch einen galvanischen Strom in ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen und den Rückstand auf dieselbe Weise von Kohle, Kieselsäure, Eisen etc. befreien. Nach Lippert wird hierbei die Schlacke nicht angegriffen.

Durch Glühen in Chlorgas wird nach Fresenius die Schlacke etwas angegriffen. Derselbe empfiehlt, das Eisen durch Glühen in trocknem Chlorgas zu zersetzen (S. 745), und in dem Rückstand die Kieselsäure zu bestimmen. Unter der Annahme, dafs diese Kieselsäure gleich ist der Kieselsäure, die in der beigemengten Schlacke enthalten war, kann man dann die Menge der Schlacke berechnen, wenn deren Zusammensetzung bekannt ist.

Digitized by Google

Trennung der Kohle von feuerbeständigen unorganischen Substanzen. Untersuchung der Asche organischer Körper. — In den organischen Körpern finden sich unorganische Verbindungen, in den meisten Fällen aber nur in sehr geringer Menge. Wenn man den organischen Körper beim Zutritt der Luft stark erhitzt, so verkohlt er gewöhnlich, wenn er nicht flüchtig ist; später oxydirt sich die Kohle, und es bleiben die unorganischen Substanzen als Asche zurück.

Es ist oft von Wichtigkeit, diese unorganischen Substanzen ihrer Menge und ihrer Zusammensetzung nach genau zu bestimmen. Sie bestehen aus Verbindungen der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, der Kieselsäure und der Kohlensäure mit Alkalien (unter denen sehr kleine Mengen von Lithion selten zu fehlen scheinen), Kalkerde, Magnesia (selbst auch mit Baryterde) und den Oxyden des Eisens und Mangans, ferner aus Chlorverbindungen der alkalischen Metalle. In der Asche der Meerespflanzen finden sich kleine Mengen von Jod, Fluor ist ebenfalls in der Asche einiger Pflanzen wahrgenommen worden, Thonerde aber ist bis jetzt nur in der Asche der Lycopodiaceen aufgefunden worden. Man hat ferner sehr kleine Spuren von Kupferoxyd in der Asche mancher Pflanzen, und gröfsere Mengen davon in dem Blute der Krebse, so wie Zinkoxyd in der Asche von Vegetabilien gefunden, welche auf einem Galmeihaltigen Boden wachsen. Die Kieselsäure findet sich häufiger in den Pflanzen. Auf Borsäure ist die Asche der Pflanzen noch nicht untersucht worden, obgleich ihre Gegenwart darin nicht unwahrscheinlich ist. Kohlensäure, an Basen gebunden, ist in den organischen Substanzen nur sehr selten; aber die Basen sind in ihnen zum Theil an organische Säuren gebunden, welche Verbindungen durch die Temperatur der Verbrennung in kohlensaure Salze verwandelt werden. Schwefelsäure, und besonders Phosphorsäure, an Basen gebunden, sind sowohl in den vegetabilischen als auch in den animalischen Substanzen fast immer vorhanden, aber in manchen organischen Körpern ist Schwefel und Phosphor in nicht oxydirtem Zustande in Verbindung mit Kohle, Wasserstoff, Stickstoff und auch Sauerstoff. Beim Erhitzen können sich diese verflüchtigen und, wenn nicht Basen vorhanden sind, welche die durch Oxydation entstehenden Säuren jener beiden Elemente zu binden im Stande sind, auch beim Verbrennen zum Theil entweichen. Dadurch, dafs man die organischen Substanzen, welche Schwefel und Phosphor im nicht oxydirten Zustande in etwas bedeutenden Mengen enthalten, mit der Lösung einer starken Base befeuchtet und dann eintrocknet, kann man den Verlust an Schwefelsäure und Phosphorsäure verringern.

Digitized by Google

Die Structur der organischen Substanzen und die Art der Einäscherung sind von wesentlichem Einflusse auf die Zusammensetzung der Asche. Ist die Structur von der Art, dafs die Substanzen nach dem Trocknen leicht verbrennen können, und sind keine oder wenigstens nicht bedeutende Mengen von leicht schmelzbaren unorganischen Salzen in denselben enthalten, welche beim Schmelzen während des Erhitzens die noch nicht verbrannte Kohle umgeben, und sie dadurch gegen die Oxydation schützen, so geht die Einäscherung leicht von Statten.

Von solcher Art sind die getrockneten Kräuter oder das Stroh der Pflanzen. Sie geben bei der Einäscherung oft eine Asche von so leichter Beschaffenheit, dafs leicht ein Theil derselben durch den Luftstrom fortgeführt werden kann. Auch das Stroh mehrerer Getreidearten giebt eine Asche, die sehr leicht ist, und hauptsächlich aus Kieselsäure besteht, aber bei der Einäscherung anderer Getreidearten umschliefst die Kieselsäure die Kohle der organischen Substanz so, dafs die Verbrennung derselben lange Zeit erfordert.

Alle organischen Substanzen, deren Asche reich an Erdarten ist, lassen sich weit leichter einäschern, als solche, deren Asche sehr reich an Alkalien ist, wie dies der Fall ist bei den Samen der Pflanzen und bei den thierischen Substanzen, wie Fleisch, Blut u. s. w. Bei der Verbrennung dieser organischen Substanzen kann leicht, wenn dazu nicht eine möglichst niedrige Temperatur angewandt wird, die noch nicht verbrannte Kohle durch die leicht schmelzbaren Salze der Alkalien gegen die Verbrennung geschützt werden, und sind diese Salze geschmolzen, so gehört eine lange anhaltende Temperatur dazu, um die letzten Antheile der Kohle zu verbrennen.

Wird die Verbrennung der Kohle bei hoher Temperatur bewirkt, so wird jedenfalls ein Theil des vorhandenen Chlorkaliums oder Chlornatriums verflüchtigt, und die sich etwa bildenden meta- und pyrophosphorsauren Salze können Chlorwasserstoff und Schwefelsäure aus den vorhandenen Chlorverbindungen und den Schwefelsäure-Salzen austreiben, so dafs Chlor und Schwefelsäure in der Asche ganz fehlen können, wenn sie auch in gröfserer Menge in der organischen Substanz vorhanden waren. Bei sehr hoher Temperatur, wie sie beim Verbrennen durch Sauerstoffgas erzeugt wird, können auch schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien verflüchtigt werden.

Vor der Einäscherung einer Substanz, namentlich einer Pflanzensubstanz, mufs man darauf sehen, dafs sie rein ist von fremden Beimengungen, wie von Sand und Thon. Lassen sich diese nicht auf trocknem Wege durch Reiben, Bürsten u. s. w. beseitigen, so gelingt dies oft durch Waschen, wie bei Samenkörnern. Man übergiefst diese in einem Becherglase mit einer nicht zu grofsen Menge destillirten Wassers, rührt einige Augenblicke mit einem Glasstabe gut um und

Digitized by Google

giefst Alles auf ein passendes Sieb, das den feinen Sand durchlaufen läfst, die Samenkörner aber zurückhält. Man bringt sie dann schnell auf ein leinenes Tuch, reibt sie zwischen demselben, wiederholt das Waschen und Sieben noch einige Male und breitet sie auf ein leinenes Tuch oder Fliefspapier aus, um das anhaftende Wasser rasch fortzunehmen. Man mufs diese Operationen aber schnell ausführen, weil sonst durch das Wasser auflösliche Salze ausgezogen werden könnten.

Der so gereinigte Samen ist jetzt fast vollständig frei von fremden Beimengungen, und man kann sich dabei überzeugen, mit welchen Mengen von Sand und Thon kleine Samenkörner z. B. Rapssamen verunreinigt sein können. Wird diese Reinigung unterlassen, so kann namentlich zu viel Kieselsäure gefunden werden und auch Thonerde, obschon sie in der eigentlichen Substanz nicht vorhanden ist.

Zur Untersuchung der Asche von Pflanzensubstanzen reicht in den meisten Fällen eine Menge von 100 Grm. aus. Von animalischen Substanzen mufs man fast immer eine gröfsere Menge anwenden (da ihr Wassergehalt häufig zwischen 60 bis 90 Proc. beträgt), um eine hinreichende Menge von Asche zur Untersuchung zu erhalten.

Die gewogene Substanz wird meistens vorher bei 100° oder 120° getrocknet und wieder gewogen, um von einem zufällig höher oder niedrigen Wassergehalt unabhängig zu sein. Flüssige animalische Substanzen, wie Milch, Galle, Blut werden am zweckmäfsigsten in einer grofsen Platinschale eingedampft.

Das Einäschern wird am besten in einer gröfsern Platinschale vorgenommen. Beim anfangenden Erhitzen werden die Substanzen verkohlt, hierbei schäumt zuweilen die Masse so, dafs ein Uebersteigen auch aus einer gröfseren Schale stattfindet. Es ist dann am besten, immer nur eine kleinere Menge der Substanz in der Schale zu verkohlen. Man kann dies so vornehmen, dafs man die Schale auf ein eisernes Drathnetz stellt und durch die Flamme eines Brenners, die man vorher durch ein zweites Drathnetz schlagen läfst, erhitzt. Das Einäschern der Substanz, und auch das Verkohlen, wenn dabei kein Schäumen stattfindet, wird am besten in einer Muffel bewirkt, in welche man die Platinschale (eine Porcellanschale darf man nur dann anwenden, wenn die Asche kein kohlensaures Alkali enthält) auf einen ganz niedrigen Dreifufs von Eisendrath einsetzt, etwa 10 Cm. von der Oeffnung entfernt. Nach dem Verkohlen bei niedriger Temperatur verschliefst man die Oeffnung lose, und erhöht nun die Temperatur ganz allmälig, bis ein eben sichtbares Verglimmen eintritt. Bei einer bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze, einer Temperatur, bei welcher weder Chlornatrium noch pyrophosphorsaures Natron

Digitized by Google

schmilzt, genügen nach Strecker 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten. Es verflüchtigt sich hierbei nach Strecker kein Chlornatrium oder Chlorkalium.

Es ist einleuchtend, dafs die bis zu der Entzündungstemperatur der Kohle erhitzte Masse zu brennen fortfahren mufs, wenn der verbrauchte Sauerstoff ersetzt und nicht durch Schmelzen der Asche der Zutritt desselben verhindert wird. Diese Temperatur ist aber die der anfangenden Rothglühhitze. Beim Verbrennen verkohlter organischer Substanzen in offenen Gefäfsen, z. B. in einer Platinschale über einer Flamme, wirkt die Luft so erkältend auf die Oberfläche ein, dafs der untere Theil stärker erhitzt werden mufs, als in der Muffel, in welcher die Erhitzung von allen Seiten geschieht und die hinzutretende Luft schon annähernd dieselbe Temperatur besitzt.

In Ermangelung einer Muffel kann man die verkohlte Substanz in einer Platinschale erhitzen auf dieselbe Weise, wie dies oben beim Verkohlen angegeben ist. Hält man die Schale gröfstentheils bedeckt und rührt dann und wann mit einem Platinspatel um, so erfolgt das Verbrennen, ohne dafs sich Chlornatrium verflüchtigt, aber es dauert sehr lange. Auch dadurch, dafs man einen Platintiegel in einem gröfsern aufhängt, den letztern gröfstentheils bedeckt, und so weit zum Glühen erhitzt, dafs die in dem innern Tiegel befindliche verkohlte Substanz ganz schwach glüht, läfst sich die Kohle verbrennen. Man kann ferner die verkohlte Substanz in einer etwas weiten Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase bis zum dunkeln Rothglühen erhitzen und einen Strom von atmosphärischer Luft durchleiten, so dafs ein langsames Verbrennen stattfindet. Die entweichenden Gase leitet man durch eine mit Wasser gefüllte Vorlage, um sich später zu überzeugen, ob sich Chloralkalien verflüchtigt haben.

Kommt man bei dem einen oder andern Verfahren nicht dahin, die Kohle annähernd vollständig bei der niedrigen Temperatur zu verbrennen, so zieht man die theilweise eingeäscherte Substanz mit Wasser aus und erhitzt den Rückstand stärker. Die erhaltene Lösung verdünnt man bis zum bestimmten Volum, dampft eine gemessene Menge ein und erhitzt bis zur dunklen Rothgluth zur Bestimmung des Rückstandes. Bei der Analyse vereinigt man später mit den einzelnen Portionen der Asche die denselben entsprechenden Mengen der Lösung.

Wenn eine verkohlte Substanz nur sehr schwierig bei niedriger Temperatur verbrennt, so läfst sich auch das folgende Verfahren anwenden. Man reibt die Kohle in einem Porcellanmörser vorsichtig fein und mengt sie, wenn man etwa 100 Grm. Substanz verkohlt hat, mit einer genau gewogenen Menge von zwanzig bis 30 Gramm Platinschwamm auf das innigste. Diese Menge ist mehr als hinreichend,

Digitized by Google

und in Ermangelung so grofser Mengen von Platin kann man auch bedeutend weniger anwenden, doch geht die Verbrennung der verkohlten Masse weit leichter und schneller von Statten, wenn sie mit sehr vielem Platin gemengt ist. Das Gemenge bringt man hierauf in eine nicht zu kleine Platinschale und erhitzt diese auf die S. 760 angegebene Weise über einer Flamme bis zum dunkeln Glühen. Nach kurzer Zeit, ehe noch das Gemenge ins Glühen gekommen ist, fangen die Kohlentheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleifsiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen Statt, sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Da die Verbrennung des ganzen Gemenges nicht auf einmal stattfinden kann, so bringt man neue, nicht zu grofse Quantitäten in die Schale.

Statt des Platinschwamms sind zu gleichem Zwecke verschiedene andere Körper vorgeschlagen, von Wackenroder kohlensaure Baryterde, von Slater Baryumsuperoxyd, und von Graeger Eisenoxyd; die Trennung dieser Körper von den Bestandtheilen der Asche ist aber theils mit Verlusten theils mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach Fleitmann soll man die verkohlte Substanz mit Wasser ausziehen, den trocknen Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid tränken, nach dem Trocknen verbrennen, und in Wasserstoffgas gelinde erhitzen, um die entstandenen Doppelverbindungen der alkalischen Chlormetalle mit Platinchlorid zu zersetzen. Diese Methode ist umständlich und läfst keine genaue Chlorbestimmung zu.

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs bei Gegenwart von viel Phosphorsäure-Salzen in der Asche ein Verlust an Chlor stattgefunden haben kann. Es ist das aber nur dann zu befürchten, wenn die Asche kein kohlensaures Alkali oder nur eine sehr geringe Menge desselben enthält. In diesem Falle ist es rathsam, die organische Substanz vor der Verkohlung mit der Lösung einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron zu behandeln und einzutrocknen. Dieser Zusatz von kohlensaurem Alkali ist ferner nothwendig, wenn bedeutende Mengen von Phosphor und auch von Schwefelverbindungen in der Substanz enthalten sind, wie in manchen Proteïnverbindungen, namentlich im Eiweifs. — Statt des kohlensauren Natrons wendet Strecker Baryterdehydrat an, um auch gleichzeitig die Verbrennung leichter bewirken zu können (S. 759).

Da in der Asche der organischen Substanzen, sowohl der vegetabilischen als auch der animalischen, fast immer dieselben Bestand-

theile sich finden, so kann man einen allgemeinen Gang der Untersuchung vorschlagen. Wenn auf Spuren von Kupferoxyd und Zinkoxyd, so wie auf Borsäure, auf Brom, Jod und Fluor nicht Rücksicht genommen zu werden braucht, da diese Bestandtheile nur selten und nur in manchen Pflanzen sich finden, so kann man zweckmäfsig auf folgende Weise verfahren.

Eine gewogene Menge der Asche vorher kurze Zeit bis 200° oder 300° erhitzt, zersetzt man durch Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure ab, wie bei der Analyse der Silicate. Soll die Kohlensäure bestimmt werden, so kann man die Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben vornehmen, wie dies weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure beschrieben ist. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Lösung verdünnt man bis zu einem bestimmten Volumen und nimmt einen Theil zur Bestimmung der Schwefelsäure. Enthält die Asche unterschweflichtsaure Alkalien oder entwickelt sie mit Säuren Schwefelwasserstoff, so schüttet man sie unter Umrühren in eine gröfsere Menge starkes Chlorwasser, setzt sofort Chlorwasserstoffsäure hinzu und dampft in einer Porcellanschale ein.

Einen zweiten Theil der Lösung versetzt man bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak, so lange dies geschehen kann, ohne dafs ein bleibender Niederschlag entsteht, und fügt dann neutrales essigsaures Ammoniak hinzu. Es wird dadurch entweder alle Phosphorsäure oder alles Eisenoxyd abgeschieden, je nachdem die Lösung mehr Eisenoxyd oder mehr Phosphorsäure enthält, als der Formel $FeO^3 PO^5$ entspricht. — Um zu entscheiden, welches von beiden der Fall ist, behandelt man eine besondere kleine dritte Portion der Lösung auf die angegebene Weise, filtrirt und macht das Filtrat ammoniakalisch. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag (phosphorsaure Kalkerde), so ist Phosphorsäure im Ueberschufs vorhanden, bleibt die Lösung klar oder entsteht ein rother Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so ist das Eisenoxyd vorwiegend. — Im letztern Falle erhitzt man die zu untersuchende Lösung zum Kochen, filtrirt sofort und wäscht mit heifsem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alles Eisenoxyd und alle Phosphorsäure und kann untersucht werden, wie es S. 538 angegeben ist. Im erstern Falle fügt man gleich nach Zusatz des essigsauren Ammoniaks noch einige CC. Essigsäure hinzu, läfst bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu erhitzen (S. 550), absetzen, filtrirt und wäscht mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus. Der Niederschlag ist neutrales phosphorsaures Eisenoxyd, man kann ihn nach dem Glühen wägen und die Menge der beiden Bestandtheile berechnen. Die filtrirte Lösung enthält noch Phosphorsäure, man versetzt sie mit einer nur wenig sauren Lösung von reinem Eisenchlorid, bis

sie deutlich roth gefärbt ist, setzt noch unter Umrühren allmälig etwas verdünntes Ammoniak hinzu, aber nur so viel, dafs sie deutlich sauer bleibt, erhitzt schnell zum Kochen, filtrirt und wäscht mit heifsem Wasser aus. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt die Phosphorsäure nach Zusatz von Weinsteinsäure durch eine Lösung von Chlormagnesium und Ammoniak (S. 529).

Die ohne oder mit Zusatz von Eisenchlorid von Phosphorsäure befreite Lösung enthält noch Kalkerde, Magnesia und Alkalien, welche auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden (S. 646). Nach der Vertreibung der Ammoniaksalze müssen die Alkalien in schwefelsaure Salze übergeführt werden. Ist Mangan vorhanden, so wird dieses vor der Kalkerde durch Kochen mit Schwefelammonium gefällt. Enthält eine Asche Thonerde, so findet sich diese in dem Niederschlag, der das Eisenoxyd und die Phosphorsäure enthält. Derselbe wird dann auf S. 558 angegebene Weise behandelt.

Den Chlorgehalt der Asche bestimmt man am besten in einer besondern Portion. Man kann die Asche mit Wasser ausziehen und aus der Lösung nach Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber fällen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält keine Chlorverbindungen mehr. In der Asche sehr stickstoffreicher Substanzen kann Cyankalium enthalten sein, man dampft dann die Asche zuerst mit kohlensäurehaltigem Wasser ein, wobei das Cyan verflüchtigt wird. Wenn eine Asche unterschweflichtsaure Alkalien enthält, so wird das gefällte Chlorsilber schwärzlich; man filtrirt dann die Lösung, nachdem sich Alles abgesetzt hat, erwärmt den Rückstand gelinde mit etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und verfährt wie gewöhnlich.

Hat man eine mit Platinschwamm gemischte Asche zu untersuchen, so erhält man die Kieselsäure mit Platin gemengt. Man kann die Kieselsäure nach dem Glühen und Wägen durch Eindampfen mit Fluorwasserstoffsäure verjagen oder sie vor dem Glühen durch Kochen mit Natronhydrat auflösen.

Enthält eine Asche noch etwas unverbrannte Kohle und will man dieselbe bestimmen, um zu sehen ob die Summe der gefundenen Bestandtheile gleich der angewandten Menge ist, so mufs man die Kieselsäure auf ein gewogenes Filter filtriren, den Rückstand noch feucht in eine Schale spritzen, mit etwas Natronhydrat auskochen, wieder auf dasselbe Filter bringen, zuerst mit heifsem Wasser, dann mit etwas Chlorwasserstoffsäure und zuletzt wieder mit reinem Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen bei 100° und dem Wägen verbrennt man die Kohle, es bleibt dann neben einer geringen Menge Asche Sand zurück, wenn solcher in der untersuchten Asche enthalten war.

Digitized by Google

Das Verfahren bei der Untersuchung kann auf verschiedene Weise geändert werden, besonders in Betreff der Abscheidung der Phosphorsäure, wenn das vorhandene Eisenoxyd nicht ausreicht um beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak alle Phosphorsäure zu fällen. Man kann dann die Asche statt mit Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandeln und die filtrirte Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul unter Zusatz von metallischem Quecksilber, oder mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd wiederholt eindampfen (S. 516). Durch Salpetersäure erhält man meistens die Kieselsäure nicht frei von Eisenoxyd und von Manganoxyd, wenn dieses vorhanden ist. Zur Bestimmung der Schwefelsäure mufs dann aber die Salpetersäure vorher entfernt werden.

Wird eine Asche durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig zersetzt, so kann man sie wie ein durch Chlorwasserstoffsäure schwer zersetzbares Silicat behandeln (S. 650).

Was die Darstellung der Resultate der Analyse betrifft, so thut man gut, neben der wirklich gefundenen Zusammensetzung auch anzugeben die Zusammensetzung nach Abzug des Sands oder Thons, der Kohle und der Kohlensäure, weil deren Mengen abhängig sind von der Ausführung der ganzen Untersuchung.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Die quantitative Bestimmung des gasförmigen Kohlenoxyds geschieht entweder dadurch, dafs man es in Kohlensäure überführt und diese bestimmt, oder dadurch, dafs man es von einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure absorbiren läfst, wie Leblanc zuerst gefunden hat.

Will man das Volumen der entstehenden Kohlensäure messen, so wird das Kohlenoxyd mit überschüssigem Sauerstoff gemengt in einer calibrirten Röhre über Quecksilber durch Durchleiten eines elektrischen Funkens verpufft; soll die Kohlensäure durch die Gewichtszunahme eines Absorptions-Apparats oder vermittelst Barytwasser bestimmt werden, so wird das Kohlenoxyd, wie später bei der Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen angegeben ist, über glühendes Kupferoxyd geleitet. Ist das Kohlenoxyd mit Kohlensäure gemengt, so wird diese in beiden Fällen vorher entfernt durch Natronkalk oder durch eine Kalikugel. Ist gleichzeitig ein Kohlenwasserstoff vorhanden, so mufs neben der Bestimmung der entstehenden Kohlensäure noch die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs oder des entstehenden Wassers, oder der beim Verpuffen vor sich gegangenen Volumveränderung ausgeführt werden.

Zur directen Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption bringt man in das in einer calibrirten Röhre über Quecksilber befindliche Gas, nachdem es zuvor durch eine Kalikugel von Wasserdampf und Kohlensäure befreit ist, eine mit einer concentrirten Lösung

Digitized by Google

von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure getränkte Kugel von Papiermaché. Nach beendeter Absorption des Kohlenoxyds wird der Wasserdampf und das Chlorwasserstoffgas durch eine Kalikugel fortgenommen (Bunsen). Bei Gegenwart von Sauerstoff muſs dieser vor dem Kohlenoxyd entfernt werden durch Pyrogallussäure, wie dies später beim Sauerstoff angegeben ist. — Die Bestimmung des Kohlenoxyds dadurch auszuführen, daſs man es in einem gewogenen Absorptionsapparate durch die saure Lösung des Kupferchlorürs absorbiren läſst, ist nicht anzurathen, weil die Absorption nur langsam vor sich geht.

Bestimmung der organischen Säuren. — Wenn die organischen Säuren mit Kali oder Natron normale Salze bilden, welche neutral reagiren, so läſst sich die Menge der Säure, wenn nicht gleichzeitig eine andere Säure vorhanden ist, maaſsanalytisch bestimmen, wie bei der Schwefelsäure S. 493 angegeben ist. Auch wenn die Säure nicht frei, sondern an schwache Basen gebunden ist, kann man ein ähnliches Verfahren befolgen (S. 494). Hat man nur geringere Menge der Säure zur Verfügung, so titrirt man sie ähnlich wie die Kohlensäure. Es ist das Titriren das bequemste Verfahren, die Concentration einer Essigsäure, Oxalsäure etc. genau zu bestimmen. — Läſst sich diese Methode nicht ausführen, so ist man meistens genöthigt, die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz durch Verbrennen zu bestimmen, wie dies bei der Analyse der organischen Substanzen später beschrieben ist. Nur die Oxalsäure läſst sich noch auf andere Weise bestimmen und von anderen Körpern trennen.

Bestimmung der Oxalsäure als oxalsaure Kalkerde. — Man versetzt die Auflösung, welche die Oxalsäure enthält, mit Ammoniak, bis sie schwach darnach riecht, falls dies geschehen kann, ohne daſs dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird, erhitzt bis zum Kochen, und setzt allmälig eine stark verdünnte Lösung von Chlorcalcium in mäſsigem Ueberschuſs hinzu. Nachdem das überschüssige Ammoniak durch Kochen vertrieben, läſst man längere Zeit stehen, filtrirt, wäscht aus und führt den getrockneten Niederschlag entweder in kohlensaure Kalkerde oder in reine Kalkerde über, wie dies S. 35 angegeben ist. Entsteht durch das Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak ein Niederschlag, so kann man etwas Essigsäure hinzusetzen, und wenn dadurch der Niederschlag wieder aufgelöst wird, Chlorcalcium hinzufügen. Es wird dann die Oxalsäure gefällt und zwar fast vollständig, wenn man nicht zu viel Essigsäure angewendet hat und die Lösung längere Zeit stehen läſst. Die oxalsaure Kalkerde scheidet sich selbst aus einer Lösung die eine sehr geringe Menge von freier Chlorwasserstoffsäure enthält, nach längerer Zeit fast vollständig aus.

Im Allgemeinen läfst sich die Kalkerde genauer durch Oxalsäure, als umgekehrt die Oxalsäure durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes fällen und bestimmen. Der Niederschlag ist nicht reine oxalsaure Kalkerde, ähnlich wie die durch Chlorbaryum gefällte schwefelsaure Baryterde nicht ganz rein ist (S. 454).

Die Oxalsäure wird durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes nicht vollständig als oxalsaure Kalkerde abgeschieden, wenn in der Auflösung schwache Basen, namentlich Eisenoxyd, Chromoxyd oder Thonerde enthalten sind, deren oxalsaure Verbindungen mit der oxalsauren Kalkerde auflösliche Verbindungen bilden. Sind diese Oxyde in einer Auflösung enthalten, aus welcher die Oxalsäure als oxalsaure Kalkerde gefällt werden soll, so müssen sie zuvor durch Ammoniak abgeschieden werden.

Die Oxalsäure könnte auch durch Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig aus Lösungen abgeschieden und bestimmt werden; denn die Verbindungen der Oxalsäure mit Silberoxyd und besonders mit Quecksilberoxydul sind ganz unlöslich in Wasser und selbst auch in Lösungen mehrerer Salze.

Bestimmung der Oxalsäure durch Goldchloridlösung. — Da die Oxalsäure das Gold aus einer Goldchloridauflösung reducirt, indem sie sich in Kohlensäure verwandelt, so kann man diese Eigenschaft zu einer sehr genauen Methode benutzen, die Quantität der Oxalsäure in einer Auflösung oder in einem festen oxalsauren Salze zu bestimmen. Die Reduction des Goldes geht um so langsamer vor sich, je mehr Chlorwasserstoffsäure oder alkalische Chlormetalle in der Auflösung vorhanden sind, es macht sich hier die Verwandtschaft des Goldchlorids zur Chlorwasserstoffsäure und zu den alkalischen Chlormetallen geltend. Freie Schwefelsäure oder Phosphorsäure äufsern diese Wirkung nicht. Man versetzt die Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes in Wasser oder in möglichst wenig Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, falls das Salz in Wasser nicht löslich ist, mit einem mäfsigen Ueberschufs einer möglichst neutralen Lösung von Goldchlorid, die frei sein mufs von Salpetersäure. Man kann auch eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid anwenden, die nur wenig Chlornatrium oder Chlorammonium im Ueberschufs enthält. Darauf erhitzt man, nach Zusatz von vielem Wasser, falls Chlorwasserstoffsäure oder Chloralkalien in gröfserer Menge vorhanden sind, das Ganze zum Kochen, am besten in einem geräumigen Kolben (den man durch reine Kalilösung von allem unsichtbaren Fettüberzug befreit hat) und läfst es einige Zeit an einem warmen Orte stehen, doch nicht im Sonnenlicht, und vor Staub geschützt, weil dadurch ebenfalls eine geringe Menge Gold reducirt werden könnte. Durch

Digitized by Google

das lange Kochen hat sich gewöhnlich das reducirte Gold zu einem Klumpen zusammengeballt, und läfst sich leicht aus dem Kolben herausnehmen und auswaschen. In sehr verdünnten Lösungen aber setzt es sich zum Theil an die Wände des Glases ab. Nach dem Glühen bestimmt man sein Gewicht. Ein Atom Oxalsäure entspricht $\frac{2}{3}$ Atom reducirten Goldes. Der Sicherheit wegen, läfst man die vom Golde abfiltrirte Flüssigkeit noch längere Zeit, gegen Staub gut geschützt, an einem warmen Orte stehen, um zu sehen, ob sich vielleicht noch etwas Gold abscheidet, was aber fast nie der Fall ist. — Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues, und die Methode, vermittelst einer Goldauflösung die Oxalsäure quantitativ zu bestimmen, ist unstreitig eine der besten.

In keiner anderen kohlehaltigen Säure unter der grofsen Menge der organischen Säuren wird so leicht wie in der Oxalsäure der Kohlenstoff durch eine Goldlösung zu Kohlensäure oxydirt. Daher kann die Goldauflösung nicht zur Analyse anderer kohlehaltiger Säuren benutzt werden.

In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit können die Basen bestimmt werden, mit welcher die Oxalsäure verbunden war. Man entfernt zuerst das überschüssig hinzugesetzte Gold aus derselben, entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder besser durch Oxalsäure. Enthält die zu untersuchende oxalsaure Verbindung ein Alkali, so mufs selbstverständlich zur Zersetzung der Oxalsäure nur eine Goldchloridlösung oder eine Lösung von Ammoniumgoldchlorid angewandt werden.

Bestimmung der Oxalsäure durch Mangansuperoxyd oder chromsaures Kali. — Die Oxalsäure wird durch Erhitzen mit Mangansuperoxyd oder chromsaurem Kali bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelt, aus deren Menge sich die der Oxalsäure berechnen läfst. Die Ausführung des Versuchs geschieht fast ganz so, wie später bei der Bestimmung der Kohlensäure angegeben ist, man bringt das oxalsaure Salz und überschüssiges Mangansuperoxyd oder neutrales oder saures chromsaures Kali in den Apparat, läfst verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 4 Theile Wasser) hinzufliefsen und bewirkt durch Erwärmen die Entwickelung der Kohlensäure, die entweder durch den Gewichtsverlust des ganzen Apparats oder durch die Gewichtszunahme des Absorptions-Apparats bestimmt wird. Die letztere Methode ist hierbei entschieden vorzuziehen, weil es dabei von keinem Einflufs ist, wenn sich bei dem längern Erwärmen, welches nothwendig ist, auch etwas Sauerstoffgas entwickelt. — Wenn das oxalsaure Salz mit einem kohlensauren Salze gemengt ist, so kann man zuerst die Kohlensäure bestimmen durch Erwärmen mit blofser verdünnter Schwefel-

säure, und darauf zu derselben Flüssigkeit eine Lösung von Chromsäure hinzufliefsen lassen und die Oxalsäure bestimmen.

Bestimmung der Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure. — Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Man kann das Gewicht dieser beiden Gase durch den Gewichtsverlust des ganzen Apparats feststellen, wie bei der Bestimmung der Kohlensäure.

Bestimmung der Oxalsäure durch übermangansaures Kali. — Auf ähnliche Weise, wie das Eisenoxydul kann die Oxalsäure in einer Lösung, die stark mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, durch übermangansaures Kali maafsanalytisch bestimmt werden, nur mufs die Lösung der Oxalsäure, damit die Reaction gut von statten geht, auf etwa 60° erwärmt werden.

Bestimmung der Oxalsäure in den oxalsauren Salzen durch Glühen derselben. — Da die neutralen oxalsauren Salze des Kalis und Natrons, so wie die der Baryterde, Strontianerde und auch der Kalkerde, durch Glühen in neutrale kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht bestimmen, wenn man eine gewogene Quantität derselben glüht, und die Menge des entstandenen kohlensauren Salzes wägt, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und auch die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst. Die oxalsaure Kalkerde darf nur äufserst schwach geglüht werden und mufs vor dem Wägen noch auf die S. 35 beschriebene Weise mit kohlensaurem Ammoniak behandelt werden.

In anderen oxalsauren Verbindungen, welche schwächere Basen enthalten, kann man die Menge der Oxalsäure durch den Verlust finden, wenn man diese Verbindungen stark beim Zutritt der Luft glüht. Ist die Base durch Kohlenoxyd nicht reducirbar, so bleibt nach dem Glühen die ganze Menge der Base zurück, und der Gewichtsverlust giebt die ganze Menge der Oxalsäure und des Wassers. Ist die Base indessen durch Kohlenoxyd zu Metall reducirbar, so bleibt nach dem Glühen beim Ausschlufs der Luft das Metall der Base, und nach dem Glühen beim Zutritt der Luft ein Gemenge von Metall und Oxyd zurück. In diesen Fällen mufs man den Rückstand nach dem Glühen durch Salpetersäure oxydiren, zur Trocknifs abdampfen und glühen; es bleibt dann reines Oxyd zurück.

Bestimmung der Oxalsäure in Salzen durch Borax. — Man kann die Menge der Base in den oxalsauren Salzen, wie es Gr. Schaffgotsch zuerst angegeben hat, auch durch Schmelzen mit Borax bestimmen. Reiner geschmolzener Borax, in der Menge von 2 bis 7 Gramm, wird in einem Platintiegel geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen. Dann schüttet man das oxalsaure Salz ent-

Digitized by Google

weder in Stücken oder auch in Pulverform auf die Oberfläche des Boraxglases, wägt wieder und schmelzt den Borax unter vorsichtiger Steigerung der Hitze, bis er ungefähr nach einer Viertelstunde ruhig fliefst. Die Wägung des erkalteten Tiegels ergiebt die Menge der feuerbeständigen Base, welche mit der Oxalsäure verbunden war, und durch den Verlust findet man die gemeinschaftliche Menge der Oxalsäure und des Wassers. Wiederholtes Schmelzen läfst in fast allen Fällen das Gewicht unverändert.

Diese Methode kann besonders bei der Untersuchung der Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Basen mit Vortheil angewandt werden, welche die Kohlensäure bei erhöhter Temperatur schwer oder nicht verlieren, wie die Verbindungen mit den alkalischen Erden und den Alkalien. Man erhält bei diesen genauere Resultate durch Schmelzen mit Borax als durch blofses Glühen. Auch die oxalsauren Salze, deren Basen durch Kohlenoxyd theilweise oder gänzlich reducirt werden, und die nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelt werden müssen, lassen sich leichter durch Schmelzen mit Borax untersuchen, wobei keine Reduction der Base stattfindet.

Zersetzung der oxalsauren Salze durch kohlensaure Alkalien. — In den in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen oxalsauren Salzen kann man die Menge der darin enthaltenen Oxalsäure auf die Weise bestimmen, dafs man sie von der Base trennt. Es geschieht dies in den meisten Fällen dadurch, dafs man das oxalsaure Salz hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kocht. Die Zersetzung erfolgt leichter, wenn kohlensaures Kali, als wenn kohlensaures Natron angewendet wird, schon wegen der Schwerlöslichkeit des oxalsauren Natrons. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet oder durch kohlensaures Alkali überhaupt gefällt wird, so bleibt sie ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit dem Alkali verbindet und sich auflöst.

Nach dem Kochen läfst man das Ungelöste sich absetzen, giefst die klare Flüssigkeit ab, und ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali, mit welcher man das Ungelöste von Neuem kocht. Erst auf diese Weise erfolgt oft erst eine gänzliche Zersetzung mancher unlöslichen oxalsauren Salze, namentlich die der oxalsauren Kalkerde. Denn die oxalsaure Kalkerde kann durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali nicht zersetzt werden, wenn dieselbe eine gewisse Menge von oxalsaurem Alkali enthält. Wenn dasselbe sich daher in einer gewissen Menge erzeugt hat, so mufs die Lösung entfernt, und der Rückstand mit einer neuen Menge von kohlensaurem Alkali gekocht werden.

Trennung der Oxalsäure von der Phosphorsäure. — Die Oxalsäure kommt, aufser mit kohlensauren Salzen, auch in einigen

Digitized by Google

Substanzen, namentlich im Guano, mit phosphorsauren Salzen vor. Man kann die Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise bestimmen, wenn man nur bei Anwesenheit von anderen Basen als Alkalien, und falls man nicht die Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure anwendet, die Oxalsäure durch vorheriges gelindes Glühen der Substanz zerstört. Die Oxalsäure kann in einer besonderen Portion nach einer der angegebenen Methoden bestimmt werden, nur nicht ohne Weiteres durch Fällung mit Chlorcalcium. Will man die beiden Säuren in derselben Menge Substanz bestimmen, so zersetzt man die Oxalsäure in der schwach sauren Lösung durch Erwärmen mit Goldchlorid (S. 767), fällt in der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff und bestimmt die Phosphorsäure nach einer der früher angegebenen Methoden.

Sind beide Säuren mit keinen anderen Basen als mit Alkalien, Kalkerde und Magnesia verbunden, so kann man die Substanz in wenig Chlorwasserstoffsäure auflösen, essigsaures Natron hinzufügen und noch Chlorcalcium, wenn nicht schon überschüssige Kalkerde vorhanden ist. Löst sich die Substanz in Wasser auf, so setzt man statt Chlorwasserstoffsäure und essigsaures Natron nur Essigsäure hinzu. Aus der essigsauren Lösung scheidet sich allmälig oxalsaure Kalkerde aus (S. 550), während phosphorsaure Kalkerde nicht fällt, wenn man nicht erhitzt, oder wenn nicht gar zu wenig Essigsäure vorhanden ist. Die Phosphorsäure im Filtrat kann dann auf S. 512 angegebene Weise bestimmt werden. — Sind keine andere Basen als Alkalien und Kalkerde vorhanden, so kann man zuerst durch Kochen mit etwas überschüssigem Chlorcalcium und Ammoniak ein Gemenge von oxalsaurer und phosphorsaurer Kalkerde ($3CaO + PO^5$) fällen, und nach dem Auswaschen (S. 551) über einem Gebläse glühen. Man wägt die phosphorsaure Kalkerde und die Kalkerde, löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt durch Uebersättigen mit Ammoniak reine phosphorsaure Kalkerde, welche nach dem Glühen gewogen wird. Die Gewichtsabnahme giebt die Menge Kalkerde, welche zuerst als oxalsaure Kalkerde gefällt war.

Bestimmung der gasförmigen Kohlensäure durch Messen. — Man bringt das Gasgemenge, in welchem die Kohlensäure enthalten ist, in eine calibrirte Glasröhre über Quecksilber, bestimmt das Volumen, den Druck und die Temperatur, entfernt den Wasserdampf durch eine Chlorcalciumkugel, mifst dieselben Gröfsen wieder, läfst dann die Kohlensäure durch eine Kugel von Kalihydrat absorbiren und mifst zum dritten Male. Soll die Kohlensäure genau bis auf etwa $\frac{1}{200}$ bestimmt werden, so ist bei der Berechnung zu berücksichtigen, dafs sie dem Mariotte'schen Gesetz nicht ganz folgt. Es kann dies geschehen durch Benutzung der Gleichung:

Digitized by Google

$760 . V = p . v (1 - 0.0076 + 0.00001 p)$, in welcher V das Volumen der Kohlensäure bei 760^{mm} Druck, v das gemessene Volumen des getrockneten Gases und p den Partialdruck der Kohlensäure in demselben Gase bezeichnet.

Die zum Absorbiren zu benutzenden Kugeln bereitet man sich, indem man das mehrfach eingebogene Ende eines Platindraths von etwa $0,8^{mm}$ Durchmesser in das nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzte Chlorcalcium oder Kalihydrat eintaucht, herauszieht, und nach dem Abkühlen des an dem Drathe Haftenden diese Operation so oft wiederholt, bis die Kugel die gewünschte Gröfse erlangt hat. Das Chlorcalcium wird bei Rothgluth in einem Platintiegel geschmolzen. Das Kalihydrat mufs mehr Wasser als 1 Atom enthalten, weil das erste Hydrat trockne Kohlensäure nicht absorbirt. Man kann das käufliche Hydrat mit dem vierten Theil Wasser in einem Platintiegel erhitzen, bis Alles eben geschmolzen ist und aus dieser Masse die Kugel bereiten, dieselbe mufs fest sein, aber sich mit dem Nagel ritzen lassen. So lange Kalihydrat eine gröfsere Menge Wasser enthält, greift es beim Schmelzen Platin nicht an. Das Hineinbringen der Kugeln in die Röhre bis über die Oberfläche des Quecksilbers gelingt sehr gut, wenn man zur Führung den Drath durch eine zu einem Halbkreis gebogene Glasröhre von etwa 4^{mm} innerem Durchmesser schiebt, und dieselbe ganz unter das Quecksilber taucht.

Soll nur die Menge der Kohlensäure in dem trocknen Gase bestimmt werden, so kann eine Messung fortfallen, wenn man vor dem Füllen der Röhre mit Quecksilber ein kleines Wassertröpfchen ($\frac{1}{100}$ CC. reicht aus) in den Kopf der Röhre bringt (Bunsen). Das Gas wird dadurch mit Wasserdampf gesättigt und man kann gleich durch Kalihydrat das Wasser und die Kohlensäure entfernen.

Sollte beim Einführen des Gases in die Röhre etwas flüssiges Wasser mit hineingekommen sein, so kann man dasselbe dadurch herausbringen, dafs man an einem Platindrath etwas Baumwolle einklemmt, dieselbe unter Wasser auskocht, unter dem Quecksilber ausdrückt und dann in die Röhre schiebt, bis die äufserste Spitze eben das Wasser berührt. Durch Wiederholen des Ausdrückens unter Quecksilber und des Hereinschiebens lassen sich einige Millimeter Wasser in kurzer Zeit entfernen. Da dann die Wände der Röhre feucht sind, so stellt man nach dem Einführen der Kalikugel die Röhre im Quecksilber möglichst hoch und vor dem Herausziehen der Kugel möglichst tief, in welcher Stellung auch die Messung vorgenommen wird.

Enthält das Gasgemenge neben Kohlensäure noch andere Gase, welche ebenfalls durch Kalihydrat absorbirt werden, z. B. schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoff, so müssen diese besonders bestimmt.

Digitized by Google

oder besser vorher entfernt werden, was durch krystallisirte Chrom- (S. 745) oder durch eine mit Phosphorsäure getränkte Braunsteinkugel (S. 502) geschehen kann.

Hat man eine grofse Menge eines Gases zur Verfügung, in welchem nur wenig Kohlensäure enthalten ist, so kann man folgendes Verfahren anwenden, welches von Rüdorff zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase angegeben ist. In eine dreihalsige Flasche von etwa 1 Liter Inhalt pafst man durch Kautschuckstöpsel ein: eine Pipette mit Glashahn, ein Manometer mit nahe zusammenliegenden Schenkeln und zwei Glasröhren, die beide durch Hähne verschliefsbar sind und von denen die eine bis auf den Boden der Flasche, die andere eben durch den Stöpsel geht. Die Pipette wird mit Kalilösung gefüllt, in das Manometer bringt man etwas verdünnte Schwefelsäure. Man stellt die Flasche in Wasser von der Temperatur des Zimmers, so dafs das Manometer aufserhalb ist, leitet das zu untersuchende Gas durch die Flasche bis die Luft verdrängt ist (das vierfache Volumen ist ausreichend), schliefst die Hähne, den der ableitenden Röhre zuerst, und wartet einige Minuten, bis das Manometer constant ist. Dann öffnet man den Hahn der ableitenden Röhre allmählig, um das überschüssige Gas herauszulassen, schliefst wieder und läfst nun aus der Pipette Kalilösung zufliefsen, zuerst sehr langsam, dann, wenn der Druck im Innern sich in Folge der absorbirten Kohlensäure vermindert, was an dem Manometer zu sehen ist, in dem Maafse schneller, dafs immer eine geringe Verdünnung des Gases bleibt. Wird der Stand des Manometers wieder constant, so wartet man einige Minuten, und läfst dann vorsichtig Kalilösung zufliefsen, bis Gleichgewicht des Drucks vorhanden ist. Das Volumen der verbrauchten Kalilösung ist gleich dem Volumen der in dem Gase vorhanden gewesenen Kohlensäure. Sind auch andere durch Kalilösung absorbirbare Gase vorhanden, so mufs das berücksichtigt werden.

Mit Hülfe des angegebenen Apparates läfst sich die Kohlensäure allerdings bestimmen, es ist aber durchaus nothwendig, den Wasserdampf zu berücksichtigen, weil sonst die Fehler mehrere CC. ausmachen können. Nur bei bestimmten Differenzen (etwa 5°) zwischen den Temperaturen des Zimmers und der Gasuhr verschwindet der Einflufs des Wasserdampfes. — Man bringt in das trockene Gefäfs vor dem Einleiten des Gases eine geringe Menge (etwa 0,5 CC.) einer gesättigten Lösung von Chlornatrium und wendet später eine Lösung von Kalihydrat an, die genau ein specifisches Gewicht von 1,205 bei 17° C. hat und vorher mit etwas Leuchtgas geschüttelt ist. Die Lösung von Chlornatrium macht die Tension in 10 bis 15 Minuten constant. Die beiden Lösungen haben innerhalb der Grenzen der gewöhnlichen Zimmertemperatur keine merklich verschiedene Tension (etwa 0,7

Digitized by Google

des Wassers). Ferner ist zu beachten, dafs bei Anwendung von Kautschuckstöpseln diese vorher längere Zeit in Leuchtgas aufbewahrt werden müssen, weil sie sonst beim Versuch eine merkliche Menge Leuchtgas absorbiren.

Bestimmung der gasförmigen Kohlensäure durch die Gewichtszunahme eines Absorptions-Apparats. — Man leitet ein bestimmtes Volumen des Gasgemenges, in welchem die Kohlensäure enthalten ist, durch einen gewogenen Apparat, der mit einer Lösung von Kalihydrat, oder durch eine gewogene Röhre, die mit Natronkalk oder mit durch Kalihydrat getränkten Bimstein gefüllt ist. Ist das mit der Kohlensäure gemengte Gas nicht atmosphärische Luft, so mufs vor dem zweiten Wägen das Gas durch trockne, kohlensäurefreie Luft verdrängt werden. Alle diese Substanzen absorbiren nicht allein Kohlensäure, sondern auch andere Gase, wie Schwefelwasserstoff, schweflichte Säure und mehr oder weniger Wasserdampf, so dafs es nothwendig ist, diese Gase vorher zu entfernen. Schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff werden durch krystallisirte Chromsäure, die mit äufserst wenig Wasser befeuchtet ist, absorbirt, Wasserdampf durch Chlorcalcium oder Schwefelsäurehydrat. Concentrirte Schwefelsäure, man mag sie als Waschflüssigkeit anwenden oder damit andere feste Körper wie Bimstein oder Glas benetzt haben, absorbirt den Wasserdampf weit schneller und vollständiger als Chlorcalcium. Dagegen absorbirt sie auch Kohlensäure (0,97 mal so viel als Wasser), zwar langsam, giebt sie aber auch nur langsam wieder ab. Hat man eine geringe Menge in einer grofsen Menge eines anderen Gases zu bestimmen, so wählt man zum Trocknen des Gases concentrirte Schwefelsäure; ist aber das Gas reich an Kohlensäure, so nimmt man Chlorcalcium. Das trockene Gas nimmt aus den Absorptionsmitteln für Kohlensäure mehr oder weniger Wasserdampf auf, welchen man durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure wieder absorbiren lassen und mit wägen mufs.

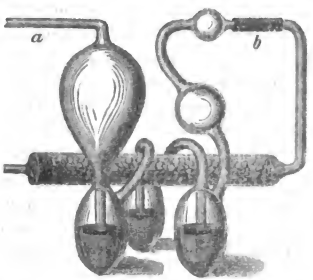
Das Chlorcalcium bereitet man sich durch Erhitzen von krystallisirtem Chlorcalcium nach Zusatz von etwas Salmiak, ohne jedoch die Temperatur bis zum Rothglühen zu steigern. Die poröse Masse zerstört man noch heifs gröblich, siebt die gröbsten Stücke wie den Staub ab, und erhitzt die kleinen Stückchen, bevor man sie in die Röhren füllt, nochmals in einem bedeckten Porcellantiegel, in den man unten etwas festes Chlorammonium gebracht hat, bis, wenn man den Brenner und den Deckel fortnimmt, keine Dämpfe mehr entweichen. Das Chlorcalcium reagirt dann nicht alkalisch. Es kommt immer zwischen Baumwollpfropfen, um zu verhindern, dafs etwas Staub fortgeführt wird. Man thut gut, in das dem Gasstrome zuzukehrende Ende zuerst einige dickere Stücke Chlorcalcium zu bringen, um zu

Digitized by Google

verhindern, dafs beim vorübergehenden oberflächlichem Zerfliefsen der ersten Stücke die Röhre verstopft wird. Eine Chlorcalciumschicht von 15^{mm} Durchmesser und 12 Cm. Länge entfernt den Wasserdampf aus einem Luftstrom, wenn etwa 25 CC. in einer Minute durchgehen, bis auf 0,1 Mgrm. auf 1 Liter.

Die Lösung von Kalihydrat erhält man durch Auflösen von 1 Theil käuflichen Kalihydrats in 2 Theilen Wasser, sie hat ein spec. Gewicht von etwa 1,23. Nimmt man sie viel concentrirter, so schäumt sie und scheidet auch saures kohlensaures Kali aus, während eine verdünntere die Kohlensäure weniger schnell absorbirt.

Der zweckmäfsigste Apparat für die Aufnahme dieser Lösung ist der Geisler'sche, welcher aus drei zusammenhängenden Waschfläschchen, jedes etwa 8 CC. fassend, besteht, und nebenan in etwa ½ der natürlichen Gröfse abgebildet ist.



Man füllt ihn durch Saugen an dem vordern Ende *a*, während das hintere *b* in der Lösung untergetaucht ist. Soll später der Gasstrom etwas rasch durchgeleitet werden, so füllt man die Waschfläschchen je zur Hälfte, sonst kann man bis zu zwei Drittel füllen, falls man mehr als eine Kohlensäurebestimmung ausführen will. Durch Neigen läfst man die Lösung aus dem hintern Ende in den Apparat fliefsen, reinigt dasselbe inwendig auf eine kurze Strecke mit etwas Fliefspapier, und schiebt einen lockern Pfropfen von Baumwolle oder auch Asbest ein, wenn später ein rascherer Gasstrom durchgeleitet werden soll. Dieser Apparat hat vor dem Liebig'schen die Vortheile, dafs er ein rascheres Durchleiten erlaubt, ohne dafs Kalilösung herausgeschleudert wird, dafs er von selbst in der richtigen Lage steht, und dafs der Inhalt der drei Fläschchen sich nicht mischt, so dafs das letzte immer noch fast reine Lösung enthält, wenn schon in dem ersten alles Kalihydrat in kohlensaures Kali übergeführt ist, was sich durch eine Ausscheidung von Thonerde oder Kieselsäure zu erkennen giebt, falls diese vorhanden sind. Eine Verstopfung des Apparats durch sich ausscheidendes saures kohlensaures Kali findet beim Gebrauch nicht statt. 12 CC. Kalilösung in diesem Apparat nehmen 1 Grm. Kohlensäure vollständig auf. Leitet man etwa 25 CC. Gas in einer Minute durch, und reicht man mit 2 bis 3 Liter aus, so genügt zum Trocknen des austretenden Gases, dafs man es durch die kleine Chlorcalciumröhre leitet, welche durch einen übergeschobenen Schlauch

Digitized by Google

mit dem Apparate verbunden, und mit demselben gewogen wird. Der Gebrauch von Natronkalk und Bimstein ist schon S. 742 und S. 749 besprochen. Der Natronkalk absorbirt besser, wenn er möglichst frei ist von Thonerde und Kieselsäure; grofse Mengen derselben können ihn unbrauchbar machen.

Es soll hier noch bemerkt werden, dafs man hier wie in allen ähnlichen Fällen die aus einem Apparate austretende Luft noch durch ein mit Stückchen von Kalihydrat gefülltes Rohr oder Gläschen streichen läfst, so dafs eine Diffusion von Kohlensäure oder Wasserdampf aus der äufsern Luft in den letzten gewogenen Apparat nicht stattfinden kann, sollte auch der Gasstrom auf kurze Zeit unterbrochen werden.

In Betreff des Wägens der Röhren und Apparate soll hier Folgendes bemerkt werden. So wie dieselben aus einer Leitung herausgenommen werden, verschliefst man sie mit einem kurzen glatten Kork. Durch gelindes Abputzen mit einem Tuche, und das ist meistens nothwendig, nehmen sie vorübergehend an Gewicht ab; durch Reiben, besonders mit Seide, können sie elektrisch werden und sind dann auch nach längerer Zeit nicht zu wägen, wenn man nicht die Elektricität durch Ueberfahren mit einer Flamme oder mit einem Metallpinsel fortnimmt. Das Gewicht ändert sich mit der Feuchtigkeit der Luft, man bewahrt defshalb die Apparate vor dem Wägen immer eine Zeitlang (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) an einem gleich trocknen Orte (in der Waage) auf; ein verschlossener Apparat wird vor dem Wägen vorübergehend geöffnet, um eine Verschiedenheit des Drucks zu beseitigen. Schliefslich ist zu beachten, dafs bei einem Gewicht eines gefüllten Apparates von 40 Grm. ein Fallen des Barometers um etwa 3^{mm} oder eine Temperaturzunahme von 1,2° eine scheinbare Gewichtszunahme um $\frac{1}{10}$ Milligramm bewirkt, so dafs die 3 Millimeter oder die 1,2 Grad gleiche Berücksichtigung mit dem Zehntel Milligramm erfahren müssen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft läfst man einen constanten Strom derselben durch drei Geisler'sche Apparate gehen, von denen der erste, in den die Luft eintritt, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, die Kugeln halb voll, der zweite mit der Lösung von Kalihydrat, der dritte wieder mit Schwefelsäure. Die beiden letzten Apparate werden gewogen, wenn es die Construction der Waage erlaubt, zusammen. Soll gleichzeitig auch der Wassergehalt der Luft bestimmt werden, so wird der erste Apparat ebenfalls gewogen. Fassen die Kugeln der Apparate je etwa 8 bis 10 CC., so kann man in einer Stunde 6 Liter Luft durchleiten, ohne dafs Theilchen der Flüssigkeiten durch die Asbestpfröpfchen gelangen (Baumwolle darf man bei den Schwefelsäure-Apparaten nicht nehmen), obschon namentlich die Schwefelsäure etwas schäumt. Die Kohlen-

Digitized by Google

säure und der Wasserdampf werden aus 100 Liter dadurch so weit entfernt, dafs Barytwasser nicht im Mindesten mehr getrübt wird, und dafs wasserfreie Phosphorsäure um höchstens 1 Mgrm. zunimmt. Da Kautschuckschläuche Gase in geringem Maafse durchlassen, so darf man sie nicht als Leitung, sondern nur zur Verbindung der Apparate anwenden.

Zum Durchleiten der Luft kann man als Aspirator einen Schwefelsäure-Ballon benutzen. Man verschliefst denselben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen, durch den zwei Glasröhren hindurchgehen bis auf den Boden. Die eine, zum Abfliefsen des Wassers bestimmt, reicht aufserhalb des Ballons etwa 1 Meter tiefer herunter, als der Boden des Ballons und wird nicht weiter als von 3^{mm} innerm Durchmesser genommen, damit sich in derselben keine Luftblasen ansammeln können, die andere, durch welche die Luft einströmt, kann weiter sein. Den Abflufs des Wassers regulirt man durch einen am untern Ende der Abflufsröhre angebrachten Glashahn (nicht durch einen Schlauch mit Schraubenklemme), oder durch eine angefügte, zu einer Spitze mit passender Oeffnung ausgezogene enge Glasröhre. Sollte die Luft stofsweise durch die Apparate gehen, so braucht man nur vor oder hinter denselben ein capillar ausgezogenes Glasrohr einzuschalten. Die Menge des ausfliefsenden Wassers ist nahezu dieselbe, mag der Ballon fast leer oder mit Wasser gefüllt sein, und man kann dieselbe nach der Zeit berechnen, wenn man zu Anfang und Ende des Versuchs die Zeit bestimmt, innerhalb welcher $\frac{1}{2}$ oder 1 Liter abfliefst, und das Mittel in Rechnung bringt. Die Menge der eingetretenen Luft ergiebt sich hieraus unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks der Luft im Ballon, nachdem man den Wasserabflufs gehemmt hat, und der Apparat zur Ruhe gekommen ist.

Bestimmung der gasförmigen Kohlensäure durch Titriren. — Die folgende Methode hat Pettenkofer ausgebildet und bei seinen Respirations-Versuchen angewendet. In Barytwasser läfst sich die Menge des aufgelösten Barythydrats auch bei Gegenwart von suspendirter kohlensaurer Baryterde dadurch bestimmen, dafs man so lange eine verdünnte titrirte Lösung von Oxalsäure zufliefsen läfst, als noch ein Tropfen der Lösung, auf gelbes Curcumapapier gebracht, dasselbe bräunt. Ist das Curcumapapier aus schwedischem Filtrirpapier frisch bereitet, so läfst sich eine sehr geringe Menge Baryterdehydrat noch an dem Entstehen eines schmalen braunen Ringes an der Peripherie des aufgesetzten Tropfens, während derselbe aufgesogen wird, erkennen. Enthält das Baryterdehydrat Alkalihydrat, auch nur in sehr geringer Menge, so mufs man der Lösung etwas Chlorbaryum hinzufügen, weil das sonst zu Ende des Versuchs entstehende oxalsaure

Digitized by Google

Alkali von vorhandener kohlensaurer Baryterde ziemlich schnell in kohlensaures Alkali übergeführt wird, welches das Papier wieder bräunt.

Man läfst nun die Kohlensäure durch ein bestimmtes Volumen Barytwasser absorbiren und mifst die Menge Oxalsäure, welche vor und nach der Absorption der Kohlensäure zur Neutralisation eines gemessenen Volumens des Barytwassers erforderlich ist, die Differenz ergiebt die absorbirte Kohlensäure, wobei man von der durch Absorption der Kohlensäure bewirkten Aenderung des Flüssigkeits-Volumens absieht. Die Lösung der Oxalsäure nimmt man so stark, dafs 1 CC. derselben so viel Baryterde neutralisirt als 1 Mgrm. Kohlensäure, dafs 1 Liter also enthält 2,8636 Grm. krystallisirte Oxalsäure. Die Oxalsäure (S. 647) darf nicht verwittert sein, aber auch nicht feucht, sie wird vor dem Wägen einige Stunden über Schwefelsäure aufbewahrt. Das zum Auflösen verwendete Wasser mufs durch Auskochen von Kohlensäure befreit sein. Dem Barytwasser giebt man die Concentration, dafs 1 CC. desselben etwa 3 CC. der Oxalsäure entspricht, wenn man gröfsere Mengen Kohlensäure absorbiren lassen will; bei kleineren Mengen Kohlensäure wählt man gleiche Concentration mit der Oxalsäure. Kennt man den Gehalt eines Barytwassers noch nicht annähernd, so titrirt man vorläufig 5 CC. desselben, am bequemsten unter Zusatz von Lackmustinctur. Sodann mifst man 30 CC. desselben ab, und titrirt dieselben in einem kleinen Kolben auf die oben angegebene Weise genau. Bei einem Verbrauch von etwa 90 CC. der Oxalsäure, welche man aus einer langen in $\frac{1}{5}$ CC. getheilten Bürette zufliefsen läfst, können die Grenzen des Volumens der zur Neutralisation nothwendigen Säure bis auf 0,1 CC. mit Sicherheit festgestellt werden.

Die auf den Kohlensäuregehalt zu untersuchende Luft läfst man in einzelnen Blasen in dem Barytwasser, welches in einer wenig aufwärts geneigten langen Röhre enthalten ist, emporsteigen. Eine Röhre von etwa 1,3 Meter Länge und 14^{mm} innerem Durchmesser (wenn nicht viel Kohlensäure absorbirt werden soll, so kann man die Röhre noch enger nehmen) wird 20 Cm. von dem einen Ende in einer kurzen Biegung 40° aufwärts gebogen, an dem andern Ende ausgezogen zur Dicke einer gewöhnlichen Gasleitungsröhre, an der beginnenden Verengung aufgeblasen zu einer Kugel von 3 Cm. Durchmesser und kurz unterhalb der Kugel 80° aufwärts gebogen. Die Röhre wird in einer Klemme eingespannt, so dafs sie sich in beliebiger Neigung gegen den Horizont feststellen läfst. Zum Füllen stellt man sie horizontal, leitet kohlensäurefreie Luft durch, und läfst eine genau gemessene Menge Barytwasser einfliefsen, so dafs dasselbe den horizontalen Theil bis auf etwa 15 CC. anfüllt; sodann pafst man mittelst eines durchbohrten Kautschuckpfropfens in das lange aufwärts gebogene Ende

Digitized by Google

eine unten so weit gebogene Gasleitungsröhre ein, dafs später die durch diese Röhre eintretenden Luftblasen direct in den längeren Theil der Röhre gelangen. Die an dem höhern mit der Kugel versehenen Ende austretende Luft gelangt in eine zweite, gleich eingerichtete, nur etwa halb so lange Röhre, die ebenfalls mit einer gemessenen Menge Barytwasser gefüllt ist. Weil später nach beendetem Versuch nur ein gemessener Theil des Barytwassers titrirt wird, ist es nöthig, die Luft vor dem Eintritt in das Barytwasser mit Wasserdampf zu sättigen, zu welchem Zwecke man sie eine Röhre passiren läfst, die mit Wasser benetzten Bimstein enthält. Pettenkofer hat bei seinen Versuchen die Luft durch kleine Quecksilber-Druckpumpen, welche durch eine Dampfmaschine getrieben wurden, durchgedrückt. Wendet man den oben angegebenen Aspirator an, so mufs man zwischen der Befeuchtungsröhre und dem Barytwasser eine zu einer capillaren Spitze ausgezogene Gasleitungsröhre einschalten, die in ihrem weitern, dem Bimstein zugekehrten Theile einen Baumwollpfropfen enthält; es findet dann die gröfste Regelmäfsigkeit in dem Durchstreichen der Luft statt. Man giebt den Röhren die Neigung (5° — 10°), dafs die Blasen hinter einander sich einzeln nach aufwärts bewegen.

Entspricht 1 CC. des Barytwassers 1 Mgrm. Kohlensäure, so kann die Stunde 5 Liter, 14 Stunden lang Luft vom gewöhnlichen Kohlensäuregehalt durchgeleitet werden, ohne dafs sich in der zweiten Röhre mehr als ein schwacher Anflug von kohlensaurer Baryterde absetzt, und ohne dafs noch folgendes Barytwasser im Mindesten getrübt wird. Soll eine mehr Kohlensäure enthaltende Luft länger durchgeleitet werden, so nimmt man das Barytwasser in der ersten Röhre etwa dreimal so stark.

Was die Genauigkeit dieses Verfahrens anbelangt, so ist, wenn die Bestimmung des zur Neutralisation von 30 CC. erforderlichen Volumens Oxalsäure die einzige Fehlerquelle ist, und wenn man die erste Röhre mit 135 CC. stärkern Barytwassers, die zweite mit 90 CC. schwächern beschickt, der wahrscheinliche Fehler in der Bestimmung der absorbirten Kohlensäure = 0,19 Mgrm. und in der Bestimmung der Differenz der absorbirten Kohlensäure in zwei Luftproben = 0,27 Mgrm.

Weniger genau, aber weit rascher kann man nach Pettenkofer die Kohlensäure bestimmen, indem man in eine trockene Flasche von 6 — 7 Liter Inhalt, welche mit der zu untersuchenden Luft gefüllt ist, 30 CC. schwächeres Barytwasser rasch einfliefsen läfst, die Flasche dicht schliefst und dann und wann heftig schüttelt. Man läfst den entstandenen kohlensauren Baryt sich in der schräg gestellten Flasche absetzen, zieht mit einer trocknen Pipette 20 CC. der klaren Lösung ab, und läfst diese in ein Kölbchen fliefsen zum Titriren mit Oxal-

säure. Vorher kann man noch einige CC., wenn auch mehr trübe, aus der Flasche ziehen und zuerst annähernd titriren.

Bestimmung der Kohlensäure in einer wässrigen Lösung durch Titriren. — Enthält die Lösung nur Kohlensäure, oder neben derselben nur Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, aber keine Kohlensäure-Salze, so kann die Menge der Kohlensäure durch Titriren auf die S. 777 angegebene Weise bestimmt werden. Man läfst in eine gemessene Menge Barytwasser, welches aufserdem Chlorbaryum enthält, aus einer Pipette ein bestimmtes Volumen der Lösung fliefsen, läfst den Niederschlag sich absetzen und titrirt ein bestimmtes Volumen der klaren Flüssigkeit mit Oxalsäure. Das in dem Barytwasser zugesetzte Chlorbaryum mufs mehr als ausreichend sein, die etwa vorhandenen schwefelsauren Alkalien zu zersetzen. Enthält die Lösung kohlensauren Kalk oder kohlensaures Natron aufgelöst, so wird bei obigem Verfahren diese gebundene Kohlensäure nicht mit bestimmt. Bei Gegenwart von Magnesiasalzen kann man auf ähnliche Weise verfahren, nur mufs man vorher Chlorammonium zusetzen, um zu verhindern, dafs Magnesiahydrat gefüllt wird; es kann sich dann aber, wenn man einen unnöthigen Ueberschufs von Barytwasser anwendet, Ammoniak verflüchtigen. Es ist aber zu beachten, dafs man keinen unnöthig grofsen Ueberschufs von Chlorbaryum oder Chlorammonium anwenden darf, weil dadurch die Empfindlichkeit des Curcumapapiers bedeutend verringert wird.

Die Menge der aufgelösten kohlensauren Erden kann man durch Titriren bestimmen, wie die kohlensauren Alkalien. Man macht die Lösung durch eine gemessene Menge einer titrirten Säure (Chlorwasserstoffsäure) schwach sauer, kocht etwa 10 Minuten, um die Kohlensäure zu vertreiben, läfst erkalten und bestimmt nun die Menge der überschüssig hinzugesetzten Säure am besten durch Barytwasser. Will man Natronhydrat gebrauchen, so mufs dasselbe frei sein von Kohlensäure. Bei Gegenwart von Magnesia mufs etwas Chlorammonium hinzugefügt werden.

Bestimmung der Kohlensäure in Auflösungen durch Fällung. — Die Kohlensäure wird durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als kohlensaure Baryterde gefällt. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure allein in der Flüssigkeit aufgelöst, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach oder saure kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Lösung eine mit Ammoniak vermischte, einige Zeit erwärmte und filtrirte Auflösung von Chlorbaryum. Der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn in der Auflösung nur einfach-kohlensaure Salze enthalten sind. Hat man indessen den Zusatz von Ammoniak nicht vermeiden können, so mufs die Fällung in einer Flasche geschehen, welche gut verschlossen werden

Digitized by Google

kann, weil sonst Kohlensäure aus der Luft angezogen wird. Nachdem der Niederschlag beim vollständigen Ausschlufs der Luft sich ausgeschieden hat, was oft erst nach längerer Zeit der Fall ist, und was sich durch Erwärmen — nicht Kochen — beschleunigen läfst, giefst man jetzt die vollständig erkaltete klare Flüssigkeit durchs Filtrum, übergiefst den Niederschlag in der Flasche mit kohlensäurefreiem Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und läfst ihn wiederum sich absetzen. Bei erhöhter Temperatur werden Ammoniaksalze von den kohlensauren alkalischen Erden zersetzt. Wenn man dies einige Male wiederholt hat, bringt man ihn aufs Filtrum, auf welchem man ihn beim möglichsten Ausschlufs der Luft schnell vollständig auswäscht. Das Auswaschen mufs zuletzt nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer verdünnten Lösung von Ammoniak bewerkstelligt werden. Nach dem Trocknen wird er geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt.

Wendet man zur Fällung der Kohlensäure die Lösung eines Kalkerdesalzes mit einem Zusatz von Ammoniak an, so hat man den Vortheil, dafs die gefällte kohlensaure Kalkerde sich besser als die kohlensaure Baryterde auswaschen läfst, und das Auswaschen kann durch reines Wasser bewirkt werden. Dagegen setzt sich die kohlensaure Kalkerde bei der Fällung so fest an die Wände des Gefäfses an, dafs es schwer ist, sie mechanisch davon abzubringen, ein Umstand, der bei der kohlensauren Baryterde weniger stattfindet.

Statt die erhaltene kohlensaure Baryterde oder Kalkerde zu wägen, kann man sie auch mafsanalytisch durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure bestimmen, wie die kohlensauren Alkalien (S. 7). Bei geringen Mengen von kohlensaurer Kalkerde kann man durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure neutrales Chlorcalcium herstellen, und dieses auf die S. 587 angegebene Weise mit salpetersaurem Silberoxyd titriren (Mohr).

Enthält die Auflösung neben Kohlensäure Schwefelsäure, so kann man auf die angegebene Weise kohlensaure und schwefelsaure Baryterde (nicht Kalkerde) fällen, wägen, die kohlensaure Baryterde durch Chlorwasserstoffsäure auflösen und die schwefelsaure Baryterde wägen. Bequemer bestimmt man aber in einem solchen Falle die Menge der gefällten kohlensauren Baryterde oder Kalkerde durch Titriren.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure fällt man, wie angegeben, ein Gemenge von kohlensaurer und phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde und bestimmt in dem Niederschlag die Kohlensäure auf die weiter unten angegebene Weise durch die Gewichtszunahme eines Absorptionsapparats.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen durch den Glühverlust. — Die meisten Verbindungen der Kohlen-

Digitized by Google

säure verlieren beim Glühen über einem Brenner die Kohlensäure mehr oder minder leicht vollständig. Nur bei den Verbindungen der Kohlensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden ist das nicht der Fall (Th. I, S. 792). Enthält nun die Substanz aufser Kohlensäure keine andern flüchtigen Bestandtheile, wie z. B. Wasser, und verändert sich das zurückbleibende Oxyd nicht beim Glühen an der Luft, so kann die Menge der Kohlensäure dadurch bestimmt werden, dafs man eine gewogene Menge der Substanz in einem Platintiegel oder, wenn leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, vorhanden sind, in einen Porcellantiegel glüht und den Gewichtsverlust bestimmt. Enthält die Substanz neben Kohlensäure noch Wasser, wie das fast immer der Fall ist, so kann man sie in einem Schiff in einer Röhre in einem trocknen Luftstrom erhitzen, und neben dem Gewichtsverlust des Schiffs die Menge des Wassers durch die Gewichtszunahme einer Chlorcalciumröhre bestimmen. Wird das zurückbleibende Oxyd durch Glühen an der Luft verändert, wie z. B. Manganoxydul, so kann man statt der trocknen Luft trockne Kohlensäure überleiten.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen durch Glühen mit Borax. — Das Verfahren ist oben bei der Oxalsäure (S. 769) angegeben. Ist neben Kohlensäure eine andere flüchtige Substanz vorhanden, so entspricht der Glühverlust der Menge beider.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen durch Glühen und Auffangen der Kohlensäure. — Wenn beim Glühen der Substanz aufser Kohlensäure noch andere Bestandtheile entweichen, oder wenn eine Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, so ist es immer zweckmäfsig, die entweichende Kohlensäure direct zu bestimmen. Man kann dies gleichzeitig mit der Bestimmung des Wassers ausführen, man braucht nur die aus der Chlorcalciumröhre austretende Luft durch einen gewogenen Kaliapparat (S. 775) oder eine gewogene Röhre mit Natronkalk und Chlorcalcium (S. 742) zu leiten. Enthält die zu untersuchende Substanz Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, so wird die auftretende schweflichte Säure durch Chromsäure (S. 745) entfernt. Sind organische Substanzen vorhanden, so erhält man nach diesem Verfahren auch den vorhandenen Kohlenstoff als Kohlensäure. Es ist aber zu beachten, dafs nicht alle Basen hierbei die Kohlensäure verlieren. Man mufs jedenfalls den Rückstand auf Kohlensäure prüfen. Mengt man jedoch die Substanz vor dem Erhitzen mit chromsaurem Bleioxyd, so erhält man auch bei Gegenwart von Alkalien sämmtliche Kohlensäure.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen durch den Gewichtsverlust, der beim Behandeln mit einer Säure stattfindet. — Durch verdünnte Schwefelsäure, Chlorwasser-

Digitized by Google

stoffsäure oder Salpetersäure werden alle Verbindungen der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur oder doch beim Erwärmen (Theil I, S. 791) zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure, und es kann deren Menge durch die stattgefundene Gewichtsabnahme bestimmt werden. Soll das Resultat zuverlässig sein, so mufs die in der Lösung absorbirt bleibende Kohlensäure ausgetrieben werden, und es darf aufser Kohlensäure nicht noch Wasserdampf aus dem Apparate fortgeführt oder hineingebracht werden. Die Entfernung der Kohlensäure geschieht durch Durchleiten von Luft, und es mufs immer, da dies Verdrängen nicht unter den günstigsten Umständen geschieht, das mehrfache Volumen des von Kohlensäure zu befreienden Raumes durchgeleitet werden. Ist die eintretende Luft halb mit Wasserdampf gesättigt und tritt sie getrocknet oder ungetrocknet aus, so können 100 CC. eine Zunahme oder Abnahme von 1 Mgrm. bewirken; es mufs die Luft also beim Eintritt und Austritt gleich feucht sein. Vernachlässigt man diese Umstände, so können die Fehler sich zwar mehr oder minder compensiren, aber man kann diese stattgefundene Compensation nicht sicher beurtheilen.

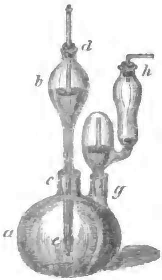
Zur Ausführung dieses Versuchs sind verschiedene Apparate vorgeschlagen. Der einfachste, den sich ein Jeder selbst in kurzer Zeit zusammensetzen kann, rührt von Fresenius und Will her und ist schon S. 82 beschrieben. Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung wird in das gröfsere Kölbchen gebracht, und dann noch Wasser hinzugefügt; das weitere Verfahren ist das dort angegebene. Soll die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmt werden, so kann man den Zusatz von Wasser unterlassen. Beim Ueberführen der Schwefelsäure aus dem kleinen in das gröfsere Kölbchen mufs man vorsichtig sein; gelangt zu Anfang mit einem Male eine zu grofse Menge von Schwefelsäure hinüber, so kann eine zu heftige Entwickelung von Kohlensäure und ein Uebersteigen erfolgen. Dies vermeidet man, wenn man, anstatt in dem kleinen Kölbchen die Luft zu verdünnen, dieselbe durch Hineinblasen von trockner Luft verdichtet. Weil concentrirte Schwefelsäure Kohlensäure absorbirt, bringt man dieselbe nach beendeter Zersetzung bis auf einen geringen Rest in das gröfsere Kölbchen und wendet überhaupt nicht gar zu viel an. Zur Untersuchung wendet man eine solche Menge Substanz an, dafs sich wenigstens 1 Grm. Kohlensäure entwickelt. — Da in diesem Apparate das kohlensaure Salz durch Schwefelsäure zersetzt wird, so ist die Anwendung nicht zu empfehlen, wenn gröfsere Mengen einer Base vorhanden sind, die mit Schwefelsäure ein unlösliches oder schwerlösliches Salz bildet, z. B. Kalkerde, weil man dann nicht sicher erkennen kann, ob die Zersetzung vollständig erfolgt ist.

Für diesen Fall hat Fresenius den Apparat etwas geändert.

Digitized by Google

Die in dem gröfsern Kölbchen bis auf den Boden reichende Glasröhre ist oberhalb des Pfropfens zu einer Kugel aufgeblasen und am untern Ende in eine feine Spitze ausgezogen. Diese Röhre mit der Kugel wird mit verdünnter Salpetersäure gefüllt, und am oberen Ende durch eine Wachskugel oder einen kurzen Schlauch mit Glasstöpsel verschlossen, es tropft dann aus der feinen Spitze keine Säure aus. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, so dafs die Spitze nicht in das Wasser taucht, wird er gewogen. Man schiebt nun die Röhre mit der Säure im Kork herunter, bis die Spitze unterhalb der Flüssigkeit im Kölbchen ist, läfst dann durch Oeffnen des oberen Endes allmälig die Säure einfliefsen, erhitzt nach beendeter Zersetzung das Kölbchen bis zum beginnenden Sieden, öffnet das obere Ende der Röhre und vertreibt die Kohlensäure durch Durchsaugen. Man bringt hierbei in das zweite Kölbchen nur wenig concentrirte Schwefelsäure.

An einem solchen Apparat kann man auch das Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure ersetzten durch ein Chlorcalciumrohr, und die Kugel an der Glasröhre durch ein kleines, wie eine Spritzflasche eingerichtetes Reagensröhrchen. Ein solcher Apparat braucht gefüllt nicht mehr als 40 Grm. zu wiegen.



Der zweckmäfsigste Apparat zu solchen Bestimmungen des Gewichtsverlusts ist der folgende, beistehend abgebildete. Er besteht aus drei Theilen. In *a* bringt man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung; der Theil *b* dient zur Aufnahme der Säure, welche die Zersetzung bewirken soll. Er ist bei *c* in *a* luftdicht eingeschliffen. Durch *b* geht eine an beiden Enden offene Glasröhre *de*, welche bei *d* durch einen kleinen Kork luftdicht hindurch geht, mit dem der Behälter *b* geschlossen wird. Das untere Ende derselben ist bei *e* in *b* eingeschliffen, und das obere Ende durch einen Kork geschlossen. Das dritte Stück des Apparats enthält concentrirte Schwefelsäure, die zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure dient. Es ist bei *g* in das Stück *a* luftdicht eingeschliffen und bei *h* durch einen durchbohrten Kork mit einer engen Glasröhre verschlossen.

Zur Zersetzung der Substanz wählt man verdünnte Schwefelsäure; falls ein Grund vorliegt, diese nicht zu nehmen, verdünnte Salpetersäure oder 10procentige Chlorwasserstoffsäure. Salpetersäure darf man nicht nehmen, wenn Substanzen vorhanden sind, welche dieselbe zersetzen, wie Eisenoxydul und Schwefelmetalle. Wird das Schwefelmetall auch durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so kann

Digitized by Google

man häufig das Entweichen von Schwefelwasserstoff dadurch verhindern, dafs man mit der Substanz etwas Quecksilberchlorid in den Apparat bringt. Nachdem man die Substanz in *a* befeuchtet, oder, wenn sie leicht durch eine Säure zersetzt wird, wie z. B. kohlensaurer Kalk, mit etwas Wasser bedeckt hat, setzt man die beiden eingeschliffenen Theile ein; *b* ist vorher reichlich zur Hälfte mit der Säure gefüllt und darf unten nicht tropfen. Der dritte Theil enthält nur wenig, mehr concentrirte Schwefelsäure, als nöthig ist, um den horizontalen Verbindungscanal durch dieselbe zu sperren. Es ist nothwendig darauf zu achten, dafs die mit Kork zu verschliefsenden Stellen trocken sind, so wie, dafs die Korke auch später durch unvorsichtiges Neigen nicht mit den Flüssigkeiten in Berührung kommen.

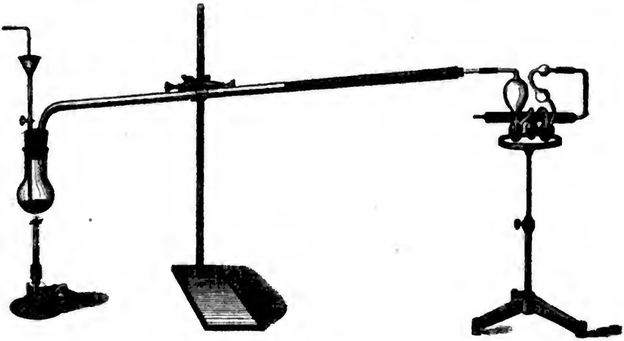
Nachdem der Apparat gewogen, läfst man, nachdem man den Kork bei *d* etwas gelüftet hat, die Säure in *a* tröpfeln, indem man die Röhre *de* etwas heraufzieht. Ist die Säure mehr oder weniger langsam, je nachdem die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur schneller oder langsamer vor sich geht, in *a* getröpfelt, so schiebt man das Röhrchen wieder herunter und drückt den Kork bei *d* wieder fest ein. Hierauf erwärmt man *a*, und zwar dadurch, dafs man es ganz nahe über eine sehr kleine Flamme bringt, um zu erreichen, dafs die übrigen Theile des Apparats möglichst wenig mit erwärmt werden. Nachdem die Substanz gelöst ist oder keine Kohlensäure mehr entwickelt, läfst man noch ein oder zwei Minuten möglichst gelinde kochen, zieht die Flamme weg, entfernt den Kork von *d* und schiebt einen Schlauch über, der mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung steht. Durch Einleiten von Luft in diese Chlorcalciumröhre, oder allenfalls durch Saugen an einem über die Glasröhre bei *h* geschobenen Schlauch läfst man einen ganz langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, den man zur schnelleren Abkühlung in eine flache Schale mit Wasser stellt, bis die Kohlensäure daraus verdrängt ist. Nach längerer Zeit (S. 776) wird er wieder gewogen.

Bestimmung der Kohlensäure durch Entwickeln vermittelst einer Säure und Auffangen in einem Absorptions-Apparate. — Statt wie oben die Gewichtsabnahme zu bestimmen, kann man die entwickelte Kohlensäure vermittelst Luft durch einen Absorptions-Apparat leiten. Man hat hierbei Alles zu beachten, was S. 776 angegeben ist. Ein hierzu passender Apparat ist der folgende.

Den Kolben, in dem die Substanz zersetzt wird, nimmt man klein, nur wenn bei der Entwicklung der Kohlensäure ein starkes Schäumen stattfindet, gröfser. Das Trichterrohr ist unten in einem Häkchen aufwärts gebogen. Oberhalb des Hahns ist es nicht zu enge, so dafs es sich mit Wasser leicht füllen läfst, und dieses Stück ist so lang, dafs der Druck der es füllenden Flüssigkeit hinreicht, Gas durch den

Digitized by Google

Apparat zu drücken. Das rechtwinkelige Glasröhrchen schleift man in den Trichter ein oder paſst es durch einen übergeschobenen Schlauch ein. Das horizontale Glasrohr (etwa 0,7 Meter lang) ist aus dünnem



Glase und nicht enger als 12^{mm}, es geht etwas aufwärts, damit das sich condensirende Wasser zurückfließen kann. In der letzten Hälfte ist es mit Chlorcalcium gefüllt. Statt des Kali-Apparates kann man auch eine Röhre mit Natronkalk nehmen.

Nachdem man die gewogene Menge der Substanz in den Kolben gefüllt und mehr oder weniger Wasser (S. 785) hinzugefügt hat, kann man durch das rechtwinkelige Glasrohr kohlensäurefreie Luft durchleiten und sich überzeugen, daſs kein Gas durchgeht, wenn das Chlorcalciumrohr hinten geschlossen ist. Dann legt man den gewogenen Kali-Apparat vor, füllt die Säure, durch welche die Substanz zersetzt werden soll (S. 784) in den Trichter und läſst sie durch Drehen des Hahns allmälig einfließen. Hört die Kohlensäure-Entwickelung auf, so läſst man einen langsamen Luftstrom (1 Blase in 1 Secunde) durchgehen, erwärmt den Kolben durch die kleinste Flamme eines Bunsen'schen Brenners mit aufgelegtem engem Drathnetz, so daſs die Lösung eben kocht. Nach der vollständigen Zersetzung und dem Auskochen der Kohlensäure zieht man den Brenner fort und läſst etwas schneller Luft durchgehen. Hat man die Flamme nicht zu groſs gemacht, so gelangt trotz des Kochens kein flüssiges Wasser bis an das Chlorcalcium, so daſs ein äuſseres Abkühlen der Röhre nicht nöthig ist, und es bleibt die Dampfspannung in dem Kolben so weit constant, daſs ein Zurücksteigen der Kalilösung nicht stattfindet, welches übrigens, falls es vor sich geht, einen merklichen Einfluſs auf das Resultat nicht ausübt.

Diese Art der Bestimmung giebt die genauesten Resultate. Be-

Digitized by Google

Anwesenheit von Schwefelmetallen kann man vor der verdünnten Schwefelsäure etwas gelöste Chromsäure in den Kolben fliefsen lassen, oder Quecksilberchlorid anwenden (S. 784). Entwickelt sich bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure Chlor, so läfst man zuerst etwas einer concentrirten Zinnchlorürlösung zufliefsen.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen durch Messen der durch Säuren daraus entwickelten Kohlensäure. Wenn die Menge der zu bestimmenden Kohlensäure sehr gering ist, so kann man folgendes Verfahren anwenden. Man wickelt die Substanz in etwas Fliefspapier fest ein, so dafs sie in ein in Millimeter getheiltes und calibrirtes Glasrohr leicht hinunterfallen kann. Das Rohr ist zweckmäfsig lang und endet am Kopf in eine enge mit einem Hahn versehene Glasröhre. Das Rohr wird mit der Substanz in Quecksilber gestellt und das obere Ende mit einer Luftpumpe verbunden. Fürchtet man, dafs etwas Quecksilber in die Pumpe gelangen könnte, so schaltet man eine kleine, starke, leere Waschflasche ein. Beim Auspumpen und vorsichtigen Oeffnen des Hahnes an dem Rohr füllt sich dasselbe mit Quecksilber; sobald dieses in den Hahn tritt, schliefst man denselben. Ist das Rohr sehr lang, so taucht man es tiefer in Quecksilber oder neigt es ein wenig. Ein guter, frisch gefetteter Glashahn hält vollständig dicht. Man läfst nun vermittelst einer umgebogenen Pipette eine Schicht luftfreies Wasser von etwa 5^{mm} in das Rohr eintreten und darauf verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, nur wenig mehr, als ausreichend ist zur Zersetzung. Ist die Menge der vorhandenen durch die verdünnte Säure zersetzbaren Substanz nur gering, so kann man die saure Lösung in Bezug auf Dampfspannung und Absorption der Kohlensäure als reines Wasser betrachten. Einige Milligramm Kohlensäure, z. B. in theilweise zersetzten Silicaten, können auf diese Weise am besten bestimmt werden. — Beim Messen ganz geringer Mengen Gas thut man gut, den Druck vorher durch mehr oder minder tiefes Eintauchen des Rohrs in das Quecksilber so zu reguliren, dafs die Länge der zu messenden Gasschicht etwa $\frac{2}{3}$ des (in Quecksilber gemessenen) Partialdruckes ist, unter dem das Gas steht. (Siehe S. 798.)

Zur Bestimmung gröfserer Mengen Kohlensäure in kohlensauren Salzen, die bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren leicht zersetzt werden, hat Scheibler einen äufserst zweckmäfsigen Apparat angegeben. Die Kohlensäure wird entwickelt in einer Flasche von etwa 150 CC. Inhalt mit weitem Hals und einem eingeschliffenen Stöpsel, und gelangt durch ein Glasrohr, welches in einer Durchbohrung des Stöpsels eingekittet ist, und durch einen etwa 25 Cm. langen Schlauch in einen Beutel aus sehr dünnem Kautschuck. Dieser befindet sich in

einer dreifach tubulirten Flasche von etwa 350 CC. Inhalt, in deren mittlerem Tubus das die Mündung des Beutels bildende Glasrohr luftdicht eingekittet ist. Der zweite Tubus trägt ein Glasrohr mit kurzem Schlauch und Quetschhahn, um nach Belieben den Raum zwischen Beutel und Flasche mit der äufseren Luft in Verbindung setzen zu können. Aus dem dritten Tubus führt ein längeres aufrechtes Glasrohr die Luft der Flasche beim Aufschwellen des Beutels in das obere Ende einer senkrecht aufgestellten mit Wasser gefüllten Bürette von 150 CC. Inhalt, die unten vermittelst eines Glasrohrs communicirt mit einem zweiten, gleich weiten, ungetheilten, oben offenen Glasrohr, welches parallel der Bürette und dicht daneben aufgestellt ist. Aus diesem zweiten Rohr kann man unten das Wasser abfliefsen lassen durch einen etwa 1 Meter langen, mit einem Quetschhahn versehenen Schlauch in eine Flasche von etwa 350 CC. Inhalt, welche als Wasser-Reservoir dient. In dieser führt eine mit dem Schlauch verbundene Glasröhre bis auf den Boden, und ist in dem Hals, aber nicht luftdicht, befestigt. — Scheibler benutzt als Wasser-Reservoir eine doppelt tubulirte, am Fufs des Apparates fest aufgestellte Flasche, aus welcher man durch Einblasen das Wasser in die Röhren drückt.

Stellt man das Wasser-Reservoir hoch, nimmt den Stöpsel von der Entwicklungsflasche und öffnet nun den Quetschhahn des Wasserschlauchs, so steigt das Wasser in beiden Röhren, indem das in dem Kautschuckbeutel befindliche Gas entweicht; sobald das Wasser bis etwas über den Nullpunkt der Bürette gestiegen ist, schliefst man den Quetschhahn und stellt das Wasser-Reservoir auf den Tisch. War der Kautschuckbeutel schon vorher leer, — es stellt sich dann das Wasser in beiden Röhren nicht gleich — so öffnet man beim Einfliefsenlassen des Wassers auch den Quetschhahn an der Luftflasche. Man läfst nun durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns Wasser abfliefsen bis grade zum Nullpunkt der Bürette. Die fein geriebene gewogene Substanz, deren Menge man möglichst so bemifst, dafs etwa 100 CC. Kohlensäure entwickelt werden, schüttet man auf den Boden der trocknen Entwicklungsflasche, und stellt in dieselbe ein etwa 18^{mm} weites Gefäfs aus Gutta-Percha mit 8 CC. 20procentiger Chlorwasserstoffsäure. Das Gefäfs mufs so lang sein, dafs es in der Flasche nicht ganz umfallen kann; man kann übrigens auch ein unten zugeschmolzenes Glasrohr anwenden, besonders wenn man an beiden Enden einen schmalen Kautschuckring überzieht. Darauf setzt man den stark befetteten Stöpsel der Entwickelungsflasche auf, und öffnet den Quetschhahn der Luftflasche einen Augenblick, um wieder gleichen Druck herzustellen. Bei allen diesen Vorbereitungen ist ein Erwärmen des Gefäfses durch Anfassen mit der vollen Hand zu vermeiden, auch ist

Digitized by Google

der Apparat so aufzustellen, dafs nicht plötzliche Temperaturänderungen stattfinden können. Einer Zunahme um etwa 1° entspricht eine Volumvermehrung um 2 CC.

Man fafst nun die Flasche am Hals und läfst durch Neigen die Säure aus dem Gefäfse völlig ausfliefsen, während man gleichzeitig den Quetschhahn am Wasserschlauch öffnet, so dafs das Wasser in beiden Röhren gleichmäfsig sinkt. Wird das kohlensaure Salz sehr leicht zersetzt, so thut man gut, schon vorher Wasser abfliefsen zu lassen. Man schüttelt dann das Gefäfs tüchtig um, bis (nach etwa ½ Minute) keine Niveauänderung des Wassers mehr eintritt, stellt das Niveau in beiden Röhren gleich und liest den Stand des Wassers und eines am Apparate angebrachten Thermometers ab. Scheibler nimmt bei der Berechnung der Kohlensäure an, dafs bei Anwendung von 8 CC. Chlorwasserstoffsäure 3,2 CC. Kohlensäure absorbirt bleiben, und dafs die beobachtete Volumvermehrung von mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure herrührt.

Mit dem beschriebenen Apparate lassen sich zuverlässigere Resultate erhalten, wenn man folgende Punkte beachtet. — Der Absorptionscoefficient der 20 procentigen Chlorwasserstoffsäure für Kohlensäure ist, der des Wassers bei derselben Temperatur gleich 1 gesetzt, 1,04; löst man in 8 CC. dieser Säure 0,5 Grm. kohlensaure Kalkerde auf, so wird der Coefficient 0,82, und sättigt man die Säure mit kohlensaurer Kalkerde, so sinkt der Coefficient auf 0,28. — Die Tension derselben drei Lösungen, die des Wassers bei derselben Temperatur gleich 1 gesetzt, ist 0,54, 0,61 und 0,71. — Beim Auflösen von 0,5 Grm. kohlensaurer Kalkerde in 8 CC. der Chlorwasserstoffsäure in dem Entwickelungsgefäfs steigt die Temperatur der Lösung um etwa 2°. — Erwärmt man das Entwickelungsgefäfs mit der Hand, so dafs eine Volumzunahme um 1 CC. stattfindet, so dauert es etwa 10 Minuten, bis diese Zunahme wieder verschwunden ist. — Werden in dem Entwickelungsgefäfse auf die beschriebene Weise 100 CC. Kohlensäure entwickelt, so gelangen nur etwa 6 CC. Kohlensäure in den Kautschuckbeutel.

Die Menge des Wasserdampfs in der Luft der Flasche vor der Zersetzung und in dem in den Beutel gelangenden Gase hängt demnach ab von dem Feuchtigkeitsgrade der Zimmerluft und von der Beschaffenheit der zu zersetzenden Substanz, während der Wasserdampf in der Flasche nach der Zersetzung abhängig ist von der entstehenden Lösung. Der hiervon herrührende wechselnde Einflufs läfst sich annähernd constant machen und in Rechnung bringen, wenn man mit der Substanz etwa ½ CC. gesättigte Kochsalzlösung, deren Spannung 0,75 der des Wassers ist, in das Entwickelungsgefäfs bringt, dasselbe verschlossen etwa 10 bis 15 Minuten stehen läfst, nun das Glas mit der

Digitized by Google

Säure einstellt und gleich darauf die Kohlensäure entwickelt. Nach dem Schütteln wartet man wieder 10 — 15 Minuten, bevor man abliest. Es ist dann zulässig, die Volumvermehrung zu betrachten als herrührend von Kohlensäure, die zu 0,6 mit Wasserdampf gesättigt ist. Findet nach 15 Minuten noch eine sehr merkliche fortdauernde Volumenverminderung statt, so rührt dies hauptsächlich davon her, daſs bei längerem Gebrauch des Apparats, namentlich wenn der Beutel nicht gleich nach der Beendigung eines jeden Versuchs entleert wird, Kohlensäure durch Diffusion in die Meſsröhre gelangt ist. Man thut daher gut, bisweilen das Wasser in das Reservoir abflieſsen zu lassen und durch die Röhren und die Luftflasche, während der Quetschhahn an derselben geöffnet und der Schlauch zum Beutel verschlossen ist, Luft zu saugen.

Was die Menge der absorbirt bleibenden Kohlensäure anbetrifft, so kann diese nach den gemachten Angaben annähernd abgeschätzt werden. Bei Anwendung nicht zu unreiner kohlensaurer Salze kann man 3,6 CC. annehmen, enthält die zu untersuchende Substanz aber vorwiegend andere in Chlorwasserstoffsäure lösliche Substanzen, so muſs die Zahl verringert werden. Bei Anwendung eines Gemisches von $\frac{4}{5}$ phosphorsaurer Kalkerde und $\frac{1}{5}$ kohlensaurer Kalkerde und bei 10 CC. Chlorwasserstoffsäure wird sie etwa 2,4 betragen.

Bezeichnet V die Volumzunahme vermehrt um die absorbirt gebliebene Kohlensäure, p_1 den Barometerstand in Millimetern minus 760, und t_1 die Temperatur nach Celsius minus 20, so kann das Gewicht G der Kohlensäure in Milligrammen nach der Formel berechne werden: $G = 1{,}815\, V . [1 + 0{,}0013\, p_1 - 0{,}0043\, t_1]$.

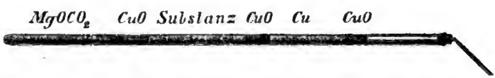
LXI. Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemengen. — In Gasgemengen läſst man gewöhnlich die anderen mit dem Stickstoff gemengten Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren; es bleibt dann das Stickstoffgas übrig, dessen Volumen man miſst. Die Vorsichtsmaaſsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst später ausführlich erörtert werden.

Bestimmung des Stickstoffs als Gas in stickstoffhaltigen Verbindungen. — Aus fast allen stickstoffhaltigen Verbindungen, aus den organischen Substanzen sowohl, als aus Salpetersäure-Salzen und aus den Ammoniak-Verbindungen kann der Stickstoff als Gas abgeschieden und durch Messung des Volumens bestimmt werden. Das Verfahren, das wesentlich von Dumas zuerst befolgt worden ist, ist folgendes: Man bringt in eine Verbrennungsröhre, die ungefähr 90 Centimeter lang und am hinteren Ende zugeschmolzen ist, eine

Digitized by Google

etwa 20 Centimeter lange Schicht von zweifach-kohlensaurem Natron oder besser, um das Auftreten von vielem Wasser zu vermeiden, von sehr fein gepulvertem mit etwas Kupferoxyd gemischtem Magnesit; dann eine Schicht von Kupferoxyd von 10 Centimeter (bei leicht flüchtigen Substanzen nimmt man diese Schicht länger) und auf diese das Gemenge der zu untersuchenden stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd. Man wendet von der Substanz gewöhnlich nicht mehr als 3 bis 5 Decigramme an (nur von sehr stickstoffarmen Substanzen nimmt man mehr) und mengt diese mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd, so dafs diese Schicht ungefähr 20 Centimeter beträgt. Es ist durchaus nothwendig, dafs die stickstoffhaltige Substanz sehr innig mit dem Kupferoxyde gemengt wird. Man nimmt hierzu Kupferoxyd, welches durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt ist. Die durch Glühen von metallischem Kupfer erhaltenen feinen Blättchen von Kupferoxyd lassen weit leichter unverbrannte Gase passiren. Diese Mengung bedeckt man mit einer Schicht von reinem Kupferoxyd, das man zum Theil dazu verwendet hat, um den Mörser vollständig zu reinigen, in welchem die Mengung der Substanz mit Kupferoxyd geschah, und füllt darauf eine Schicht von ungefähr 15 Centimeter von metallischem Kupfer ein. Das metallische Kupfer stellt man sich dar durch Glühen von Kupferoxyd in Wasserstoffgas. Statt dessen darf man nicht aufgerolltes Kupferblech oder Schnitzeln von papierdünnem Kupferblech nehmen, weil dadurch die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nicht hinreichend schnell zersetzt werden. Es ist immer anzurathen, nach dem metallischen Kupfer nochmals eine kleine Schicht von Kupferoxyd einzufüllen, um eine geringe Menge von Kohlenoxyd, wohl durch andere, in dem metallischen Kupfer meistens enthaltene Metalle gebildet, wieder in Kohlensäure überzuführen. Schliefslich mufs noch ein leerer Raum von etwa 15 Cm. bleiben. — Beim Einfüllen klemmt man am besten die Röhre fest, um zu verhindern, dafs durch Drehen, Rütteln und Aufstofsen das Kupferoxyd so zusammenfällt, dafs es Gasen nicht mehr leicht einen Durchgang gestattet.



Die so hergerichtete Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Kautschuckstöpsels mit einer Gasableitungsröhre, klopft sie ein Mal der ganzen Länge nach auf den Tisch, damit sich ein kleiner Canal bilde, legt sie in einen Verbrennungsofen, so dafs das hintere zugeschmolzene Ende etwas höher liegt als das vordere, und erhitzt allmälig die hintersten zwei Drittel des Magnesits gleichmäfsig so stark, dafs sich eine mäfsige Gasentwickelung einstellt. Die

Digitized by Google

Substanz in der Röhre darf keinesfalls so warm werden, dafs sie zersetzt werden könnte. Das entweichende Kohlensäuregas treibt die in der Verbrennungsröhre enthaltene atmosphärische Luft heraus. Wenn die Gasentwickelung einige Zeit gedauert hat, läfst man das Gas in Kalilauge treten (S. 746), um zu sehen, ob es noch Luft enthält. Sind die zurückbleibenden Bläschen nur klein, so erhitzt man das vordere Kupferoxyd und das metallische Kupfer zum dunkeln Glühen und läfst noch eine Zeitlang Kohlensäure entwickeln, bis die unabsorbirt bleibenden Bläschen einen sehr feinen Schaum bilden, so dafs man die einzelnen mit blofsem Auge noch kaum unterscheiden kann. Setzt man das Entwickeln der Kohlensäure auch noch länger fort, so gelingt es doch nicht, die in der Kalilösung aufsteigenden Blasen zum vollständigen Verschwinden zu bringen, es ist dann nicht einmal mehr ein Abnehmen der Gröfse der Bläschen zu erkennen.

Alsdann läfst man das Gas in eine calibrirte Röhre treten, die zuerst mit Quecksilber vollständig gefüllt war, und in welche man dann vermittelst einer umgebogenen Pipette etwa 25 CC. einer Lösung von Kalihydrat (1 Th. Kalihydrat, 2 Th. Wasser) gebracht hat, und läfst die Kohlensäure-Entwickelung fast ganz aufhören. Nachdem nun das vor der Substanz liegende Kupferoxyd ebenfalls zum Glühen gebracht ist, fängt man an, die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd vorsichtig zu erhitzen, immer nur eine kurze Strecke auf ein Mal, so dafs sich eine neue mäfsige Gasentwickelung einstellt. Hört diese schliefslich, während die Röhre glüht, fast auf, so ist die Zersetzung beendet, und man erhitzt den Magnesit wieder stärker, um das Stickstoffgas vollständig auszutreiben. Es dauert nicht sehr lange, bis das Gas wieder so weit absorbirt wird, als zu Anfang des Versuchs.

Man entfernt dann die Gasleitungsröhre, schiebt unter die Mefsröhre eine kleine Schale und bringt sie mit dieser in einen hohen und weiten, mit Wasser von der Zimmer-Temperatur gefüllten Cylinder. Das Quecksilber und die Kalilösung werden, wenn man das Rohr wenig schräg stellt, in kurzer Zeit durch Wasser ersetzt. Man verschliefst nun das Rohr unter Wasser mit dem Daumen oder einem Kautschuckstöpsel und läfst das Wasser langsam ein Mal in den Kopf der Röhre fliefsen, um die an den Wänden haftende Kalilösung abzuspülen. Es ist das nothwendig, weil sonst das Stickstoffgas nicht vollständig mit Wasserdampf gesättigt wird. Man bringt dann den innern und den äufsern Stand des Wassers ins Gleichgewicht, trocknet das Rohr aufsen ab, bringt das Ganze an einen Ort mit möglichst constanter Temperatur und liest nach etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde das Volumen und die Temperatur ab.

Man erhält nach diesem Verfahren auch aus stickstofffreien Substanzen eine geringe Menge Stickstoff, bei vorsichtigem Operiren etwa

Digitized by Google

0,3 CC., weil beim Glühen aus dem Kupferoxyd noch eine geringe Menge Luft entweicht, die durch das Ueberleiten von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur in der kurzen Zeit nicht fortgenommen worden ist. — Werden die angegebenen Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, so ist das erhaltene Gas stets frei von Stickoxydgas und von Kohlenoxyd. Die Gegenwart von Stickoxydgas erkennt man, wenn man nach dem Messen die Röhre umkehrt und öffnet, sehr deutlich durch den Geruch.

Wenn die zu untersuchende stickstoffhaltige Substanz sehr flüchtig ist, so mufs man die Schicht des Kupferoxyds zwischen Substanz und Magnesit vermehren, und diese zum Glühen bringen, ehe man die Mengung desselben mit der Substanz zu erhitzen anfängt.

Bei der Untersuchung von Substanzen, die nur wenig Stickstoff enthalten, erhält man ein genaueres Resultat dadurch, dafs man bei der Untersuchung vermittelst einer Handluftpumpe die Luft möglichst aus dem Apparate auspumpt. Liebig hat hierzu zuerst folgendes Verfahren angegeben: Man richtet die Verbrennungsröhre wie bei dem vorigen Versuche ein, schiebt durch den Kautschuckpfropfen eine Glasröhre, die sich gabelförmig theilt, verbindet die eine Mündung mit einer etwa 780^{mm} langen, senkrecht heruntergehenden Gasableitungsröhre, die unten in Quecksilber taucht, und die andere Mündung mit der Luftpumpe. Nachdem die Luft möglichst vollständig ausgepumpt, füllt man die Röhre durch Erhitzen des kohlensauren Salzes mit Kohlensäure, suspendirt das Erhitzen, pumpt wieder aus, und wiederholt diese Operation 4 bis 5 Mal, bis die durch das Quecksilber austretende Kohlensäure fast völlig (S. 792) von Kalilauge absorbirt wird. Dann schmilzt man die mit der Pumpe verbundene Glasröhre an einer schon vorher verengten Stelle ab, und verfährt wie früher. Es ist hierbei durchaus nothwendig, dafs der Hahn, durch welchen man die Verbindung der Pumpe mit der Röhre herstellen oder aufheben kann, vollständig dicht ist.

Das Auspumpen der Röhre läfst sich auch auf folgende Weise ausführen, wobei ein vollständiges Schliefsen der Pumpe nicht durchaus nothwendig ist. Man schiebt durch den Kautschuckpfropfen ein 780^{mm} senkrecht heruntergehendes Barometerrohr mit enger Oeffnung, auf welches man, bevor man es zum späteren Einleiten des Gases in die Mefsröhre unten aufwärts biegt, einen etwas weiten, doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen geschoben hat. Diesen pafst man auf eine dickwandige kleine Flasche, in welche man so viel Quecksilber giefst, dafs die Oeffnung des Rohrs eben unter Quecksilber bleibt, auch wenn dasselbe in der Röhre 760^{mm} hoch steigt; durch die zweite Durchbohrung des Pfropfens schiebt man ein Glasrohr und verbindet

dieses vermittelst eines dickwandigen Schlauches mit enger Oeffnung mit der Pumpe. Nach dem Auspumpen läſst man vorsichtig Luft in die Flasche treten, entwickelt Kohlensäure, bis diese durch das Quecksilber austritt, pumpt wieder aus u. s. w. Will man das austretende Gas untersuchen, so nimmt man, während Gas durch das Quecksilber austritt, die Flasche vom Pfropfen und schiebt diesen ein wenig auf dem Rohr in die Höhe, daſs er nicht mehr hinderlich ist.

Mit Hülfe einer Pumpe erhält man übrigens nicht merklich bessere Resultate, als wenn man zur Austreibung der Luft die Kohlensäure langsam aus dem Magnesit entwickelt, und zwar etwa 2 Liter in 2 Stunden, während man das Rohr so weit erhitzt, als dies angeht, ohne die Substanz zu zersetzen. Zu empfehlen ist es, den Magnesit sowohl als das Kupferoxyd vorher möglichst fein zu pulvern.

Um in Substanzen, die durch Glühen mit Kupferoxyd nicht leicht vollständig zersetzt werden, den Stickstoff zu bestimmen, kann man das von Simpson angegebene Verfahren befolgen. Man bringt in das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsrohr von etwa 1 Meter Länge eine Mengung von ungefähr 12 Grm. kohlensaurem Manganoxydul mit 2 Grm. Quecksilberoxyd (bereitet durch Fällen einer Lösung des Chlorids durch Kalihydrat, nicht durch Erhitzen des Nitrats), letzteres zu dem Zweck, die Bildung von Kohlenoxyd zu verhindern. Ungefähr 3 Cm. von dem Gemenge bringt man einen Pfropfen von frisch geglühtem Asbest, so daſs, wenn das Rohr horizontal liegt, für den Durchgang des Gases ein Kanal bleibt. Von der zu untersuchenden Substanz wird sodann eine gewogene Menge, ungefär 0,5 bis 0,6 Grm., in einem Mörser mit einem Gemenge von frisch geglühtem Kupferoxyd und Quecksilberoxyd (im Verhältniſs von 2 zu $2\frac{1}{2}$ Theilen) innig gemischt; auf je 0,1 Grm. der zu verbrennenden Substanz kommen $4\frac{1}{2}$ Grm. des Gemenges. Man bringt dies in das Verbrennungsrohr und setzt wiederum einen Asbestpfropfen vor, ungefähr 30 Centimeter von dem ersten, so daſs bei horizontaler Lage des Rohrs dieses Gemisch keine zu dichte Lage bildet. Der Asbest muſs beim Einschieben jede Spur der an den Wänden des Rohrs befindlichen Mengung hinwegnehmen. Man bringt nun eine Quantität von reinem Kupferoxyd hinein, hinreichend, um einen Raum von ungefähr 7 Centimeter im Rohr auszufüllen, dann einen dritten Asbestpfropfen und endlich 12 bis 15 Grm. fein zertheiltes metallisches Kupfer, das aus Kupferoxyd durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas erhalten worden ist. Dasselbe muſs eine Schicht von etwa 20 Centimeter im Rohr ausmachen. Dieses wird nun ausgezogen und durch Kautschuck mit einem Gasableitungsrohre verbunden.

Durch Klopfen des Rohrs auf einem Tische wird der Inhalt des-

Digitized by Google

selben hinreichend zusammengerüttelt, um den sich entwickelnden Gasen von einem Ende zum andern einen Durchgang zu gewähren.

Das so zubereitete Rohr legt man in einen Verbrennungsofen und erhitzt zuerst einige Minuten den hintersten Theil des kohlensauren Manganoxyduls (etwa $\frac{2}{3}$ desselben), bis die Kohlensäure die darin enthaltene atmosphärische Luft ausgetrieben hat, dann läfst man diesen Theil erkalten, während man langsam weiter fortschreitend den ganzen anderen Theil des kohlensauren Manganoxyduls erhitzt. Gleichzeitig mufs das metallische Kupfer und das ungemischte Kupferoxyd im vorderen Theile des Rohres zum Rothglühen gebracht werden. Die Mischung, welche die organische Substanz enthält, mufs (durch einen Schirm) vor der Hitze geschützt werden.

Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, führt man das Ende des Gasentwicklungsrohrs, ohne dasselbe über die Oberfläche des Quecksilbers zu erheben, unter die Röhre oder in den Apparat, in welchem das Stickstoffgas aufgefangen werden soll, und erhitzt den Theil des Verbrennungsrohrs, in welchem die Mengung der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd und Quecksilberoxyd liegt. Während der ganzen Verbrennung mufs der Theil des Rohrs, wo das erschöpfte Mangansalz liegt, rothglühend erhalten werden. — Man unterhält einen langsamen, aber ununterbrochenen Gasstrom, indem man immer nur eine kleine Portion der Mengung der Wirkung des Feuers aussetzt.

Ist die Verbrennung zu Ende, so wird das unzersetzte kohlensaure Manganoxydul am hintersten Ende des Rohrs erhitzt und dadurch der Stickstoff in den Apparat getrieben. Während der ganzen Verbrennung mufs das metallische Kupfer im vorderen Theile des Verbrennungsrohres in vollem Rothglühen erhalten werden.

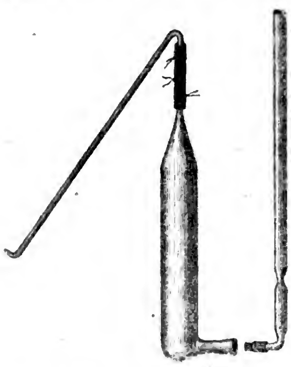
Eine geringe Modification der Methode ist nöthig, um sie für die Analyse von stickstoffhaltigen Flüssigkeiten anwendbar zu machen. Das kohlensaure Manganoxydul wird in das Verbrennungsrohr gebracht, und darauf wie gewöhnlich ein Asbestpfropf. Ein zweiter Pfropf kommt nun ungefähr 8 bis 9 Centim. von dem ersten, so dafs zwischen beiden ein leerer Raum bleibt. Man bringt darauf etwas Kupferoxyd in das Rohr, dann eine kleine Glaskugel mit langem Hals und Haarröhrchenöffnung (nicht zugeschmolzen), die mit Ausnahme des Halses ganz mit der zu analysirenden Flüssigkeit gefüllt, und leer und voll gewogen ist, und endlich noch mehr Kupferoxyd, bis der Hals der Kugel halb bedeckt ist. Sodann bringt man eine Mengung von 3 Theilen Kupferoxyd und 2 Theilen Quecksilberoxyd in das Rohr, von welcher man so viel nimmt, dafs auf je 0,1 Grm. der zu untersuchenden Flüssigkeit 8 Grm. kommen, so dafs die Mengung den Raum von 25 Centim. ausmacht. Man fügt darauf noch eine Schicht von ungefähr 8 Centim.

Digitized by Google

von reinem Kupferoxyd hinzu. Das Uebrige des Rohrs wird, wie früher angegeben worden, gefüllt. Das Mangansalz wird wie gewöhnlich erhitzt, wobei man die Glaskugel während des Durchstreichens des Gases ganz kalt erhalten mufs. Zuerst wird das Kupferoxyd und das metallische Kupfer erhitzt; das Feuer wird dann auf die Mengung ausgedehnt, wovon eine kleine Quantität erhitzt wird, während man zugleich das Rohr, wo die Glaskugel liegt, gelinde erwärmt. Allmälig verbreitet man das Feuer bis zu der Kugel, die so zu erhitzen ist, dafs sich eine langsame, aber constante Gasentwicklung einstellt. Das übrige Verfahren ist dem früher angegebenen gleich.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen, namentlich in den Verbindungen der Salpetersäure mit Alkalien und alkalischen Erden, kann man dieselben mit der dreifachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali mengen, um zu bewirken, dafs die Zersetzung bei niedriger Temperatur vor sich geht, als durch Kupferoxyd. Gleich nach diesem Gemenge kommt dann metallisches Kupfer und Kupferoxyd, so dafs das Rohr kürzer sein kann.

Will man den erhaltenen Stickstoff nicht über Wasser, sondern über Quecksilber messen, so kann man das Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff in einem Apparate auffangen, wie er nebenan abgebildet ist, welchen Simpson zu diesem Zwecke angewendet hat. Derselbe fafst etwa 200 CC., der obere Theil desselben darf nicht mehr als 7 bis 8 Mm. äufseren Durchmesser haben. Ein dickwandiger Kautschuckschlauch von ungefähr $4\frac{1}{2}$ Cm. Länge wird $1\frac{1}{2}$ Cm. lang über die Spitze gezogen, an welche er genau anschliefsen mufs, und mit einer seidenen Schnur gehörig festgebunden, so dafs 3 Cm. desselben über dem Apparat bleiben. Ein Glasstab, $1\frac{1}{2}$ Cm. lang, an den Enden eben geschliffen, und nahezu von demselben Durchmesser wie der Schlauch, wird in demselben hinabgedrückt, bis er das Glasrohr berührt. In dem oberen Theil des Schlauchs setzt man dann eine wie in beistehender Figur gebogene Thermometerröhre so tief ein, dafs zwischen dem Glasstab, dem gebogenen Rohr und dem Glasgefäfs kein Zwischenraum bleibt, und befestigt sie dann gehörig mit einer seidenen Schnur.



Zum Füllen des Apparats mit Quecksilber wird derselbe in eine Wanne mit Quecksilber gestellt und in den Tubus desselben, der von

dem Quecksilber bedeckt ist, das mit abgebildete Rohr vermittelst eines Kautschuckstöpsels eingepafst. Durch Eingiefsen von Quecksilber in dieses Rohr wird die im Apparate befindliche Luft zusammengedrückt und entweicht zwischen dem Glasstab und dem Kautschuckschlauch her durch das Thermometerrohr. Wenn alle Luft entwichen ist, schlingt man eine seidene Schnur um den Schlauch, wo der Glasstab sitzt, und stellt dadurch einen Verschlufs her. Man nimmt nun das Rohr aus dem Tubus, wartet einige Zeit, um zu sehen, ob oben der Verschlufs dicht ist, und bringt dann etwa 25 CC. Kalilösung hinein. Zum Einleiten des Gases in diesen Apparat mufs das Gasleitungsrohr so gebogen sein, dafs seine aufwärts gerichtete Mündung sich bis in die Axe des Apparats führen läfst. — Nach beendeter Verbrennung entfernt man das Gasleitungsrohr, setzt das Glasrohr mit dem Kautschuckstöpsel wieder ein, bringt das Ende der Thermometerröhre unter die mit Quecksilber gefüllte Mefsröhre, in deren Kopf man vor dem Füllen ein Wassertröpfchen gebracht hatte, lüftet die Schnur um den Glasstab, und verfährt wie beim anfänglichen Füllen des Apparats. Wenn das Stickstoffgas fast ganz übergetrieben ist, so mufs das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilösung in dem gebogenen Rohr über dem Schlauch bemerkbar wird, worauf man den Apparat entfernt. Statt der geringen Menge Stickstoff, die in der Thermometerröhre bleibt, ist zu Anfang das gleiche Volumen Luft in die Mefsröhre gelangt.

Das Verbrennen von Substanzen, die sehr stark erhitzt werden müssen, z. B. von fein zertheiltem Stahl, kann man auf folgende Weise ausführen. In ein längeres Porcellanrohr von etwa 18^{mm} innerem Durchmesser bringt man 15 Cm. von dem einen Ende entfernt eine Schicht Kupferoxyd von 8 Cm., eine Schicht metallisches Kupfer (S. 781) von 15 Cm., eine Schicht Kupferoxyd mit Porcellanstückchen gemischt von 20 Cm., dann schiebt man ein in 1 oder 2 längeren Schiffen das innige Gemenge des Stahls mit der 4fachen Menge vorher bis zum dunklen Rothglühen erhitzten fein gepulverten Braunsteins. Es mufs an diesem hintern Ende des Rohrs noch ein leerer Raum von etwa 20 Cm. bleiben. Dasselbe wird durch einen durchbohrten Kautschuckstöpsel verschlossen, durch welchen eben hindurch ragt das ausgezogene Ende einer hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhre, die mit einer Schicht von 30 Cm. fein gepulvertem, vorher schwach erhitztem, und mit etwas Kupferoxyd gemengtem Magnesit gefüllt ist. Nachdem durch längeres gleichmäfsiges schwaches Glühen der ganzen Menge Magnesit, während dessen die ganze Porcellanröhre erhitzt wird, soweit es angeht, ohne die Kautschuckstöpsel zu heifs zu machen und die Substanz zu zersetzen, die Luft ausgetrieben ist, wird das metallische Kupfer mit dem Kupferoxyd zu beiden Seiten zum Glühen

Digitized by Google

gebracht und dies allmälig auf die Schiffe ausgedehnt. Das Rohr mufs an dieser Stelle zuletzt bis zur hellen Rothgluth, am bequemsten in einem guten Verbrennungsofen, wie es später beim Wasserstoff angegeben ist, erhitzt werden. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, erhöht man die Temperatur des Magnesits wieder so weit, dafs eine mäfsige Kohlensäure-Entwickelung eintritt, bis etwa 1 Liter, bei sehr geringen Stickstoffmengen genügt $\frac{1}{2}$ Liter, sich wieder entwickelt hat. Der Braunstein geht hierbei vollständig in Manganoxydul über.

Zum Messen geringer Mengen (einiger CC.) von Stickstoff verfährt man in solchen Fällen am sichersten auf folgende Weise. Eine etwa 1 Meter lange Mefsröhre, die oben in eine capillare Glasröhre mit Hahn endet, wird vermittelst einer Luftpumpe mit Quecksilber gefüllt (S. 787). Man stellt sie alsdann fast senkrecht, verschliefst sie unter dem Quecksilber mit einem Kautschuckstöpsel und bringt durch Neigen und Drehen die ganze innere Fläche vor und nach mit dem leeren Raum in Berührung. Nachdem sie wieder senkrecht in das Quecksilber gestellt ist, entfernt man den Pfropfen, pumpt die Luft nochmals aus und führt nun so viel luftfreie Kalilauge ein, dafs dieselbe bis etwa 2 Cm. vom Kopf steigt, wenn das Rohr in der nicht zu kleinen Quecksilberwanne, die an einer Stelle, nur wenig gröfser als der Querschnitt des Rohrs, eine plane horizontale Grundfläche hat, auf diese Fläche gestellt wird. Nachdem die Verbrennung beendet, läfst man die Mefsröhre die Zimmertemperatur annehmen, stellt sie senkrecht auf die erwähnte Fläche und liest den Stand der Kalilauge und des Quecksilbers oben ab. Dann neigt man das Rohr ein wenig, verbindet es mit der Luftpumpe und läfst durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns die Kalilauge bis in die Capillarröhre treten. Hierauf stellt man das Mefsrohr in die vorige Lage zurück, bringt noch so viel CC. Quecksilber, als dasselbe im Rohr gestiegen ist, in die Wanne, und liest nach einigen Minuten den Stand der Kalilauge und des Quecksilbers nochmals ab. Die Differenzen der resp. Stände sind einander gleich und geben, wenn das Rohr in Millimeter getheilt ist, den Partialdruck des entfernten trocknen Gases an. Die Niveauveränderung in der Wanne ist, wenn diese nicht zu klein ist, zu vernachlässigen; sie kann übrigens durch Ersatz des noch ferner in das Rohr getretenen Quecksilbers entfernt werden.

Man hat besonders früher die Menge des Stickstoffs dadurch bestimmt, dafs man in dem bei der Verbrennung einer Substanz durch Kupferoxyd auftretenden Gasgemenge das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff feststellte. Abgesehen davon, dafs die Ausführung einer solchen Analyse nicht einfacher ist, als die directe Stickstoffbestimmmung, erhält man ein richtiges Resultat nur unter der Voraussetzung, dafs man den Kohlenstoffgehalt genau kennt,

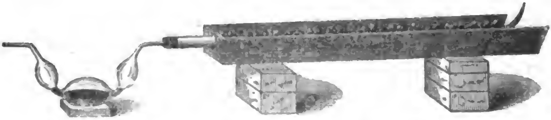
Digitized by Google

und (bei den meisten Methoden) dafs sich bei den verschiedenen Stadien der Verbrennung Stickstoff und Kohlensäure immer gleichmäfsig entwickeln.

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak. — Die Methode, den Stickstoffgehalt der kohlehaltigen Substanzen in Ammoniak zu verwandeln, um ihn seiner Menge nach zu bestimmen, rührt von Varrentrapp und Will her. Sie gründet sich darauf, dafs in vielen stickstoffhaltigen organischen Körpern, wenn sie mit einem Uebermaafs von dem Hydrate eines Alkalis oder einer alkalischen Erde geglüht werden, der Stickstoff derselben auf Kosten des Wasserstoffs des in den Basen enthaltenen Wassers vollständig in Ammoniak verwandelt wird, während der Kohlenstoff sich durch den Sauerstoffs dieses Wassers zu Kohlensäure oxydirt, welche mit der angewandten Base verbunden bleibt. Das Gemenge schwärzt sich also beim Glühen nicht, wenn hinreichend von dem Hydrate der starken Base zugegen ist.

Man bedient sich zu dieser Untersuchung der stickstoffhaltigen Substanzen des sogenannten Natronkalks, den man bereitet, indem man mit einer Auflösung von Natronhydrat gebrannte Kalkerde löscht, und man wendet so viel von der Natronlösung an, dafs auf einen Theil von festem Natronhydrat zwei Theile wasserfreie Kalkerde kommen. Das Ganze wird darauf in einem hessischen Tiegel bis zum dunklen Rothglühen erhitzt und noch warm zu einem ziemlich feinen Pulver gerieben, das man in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Man mufs sich aber überzeugen, dafs das angewandte Natronhydrat keine Spur von Salpetersäure enthält, mit welcher verunreinigt es meistens im Handel vorkommt.

Es wird eine gewogene Menge der stickstoffhaltigen Substanz, etwa 0,2 bis 0,5 Grm. mit so viel vorher schwach geglühtem Natronkalk in einem Mörser innig zusammengemengt, dafs das Gemenge das Verbrennungsrohr in beistehender Figur, in dessen hintern Ende man vorher etwas ganz reinen Natronkalk gebracht hat, etwas mehr als zur Hälfte anfüllt.



Das Rohr ist am hintersten Ende kegelförmig ausgezogen, aufwärts gebogen und an der Spitze zugeschmolzen. Man füllt sodann den übrigen Theil desselben bis auf etwa 12 Cm. mit reinem Natronkalk an, den man zugleich dazu verwendet, um den Mörser zu reinigen. Dann schiebt man einen Asbestpfropfen ein, klopft etwas, um einen

Kanal herzustellen, und verbindet das vordere Ende der Röhre vermittelst eines Kautschuckstöpsels luftdicht mit einem Absorptionsapparat. Dieser wird mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt, besser mit Wasser, welches nur etwas mehr Chlorwasserstoffsäure enthält, als zur Neutralisation des entstehenden Ammoniaks nothwendig ist; sind nämlich in dem Apparate Chlorwasserstoffsäuredämpfe vorhanden, so können sich Nebel von festem Chlorammonium bilden, welche unabsorbirt durch die Vorlage gehen. Man füllt den Apparat nur so weit mit der verdünnten Säure an, als in beistehender Figur, so dafs ein Gas vorwärts oder rückwärts durch den Apparat gehen kann, ohne dafs Flüssigkeit austritt. Das Verbrennungsrohr legt man dann in einen Ofen von Eisenblech, so dafs das hintere Ende etwas höher liegt als das vordere, und erhitzt zuerst das vordere Ende der Glasröhre, wo der reine Natronkalk liegt. Allmälig umgiebt man auch den hinteren Theil des Rohrs mit glühenden Kohlen, und verfährt hierbei im Allgemeinen so, wie bei den Verbrennungen organischer Körper vermittelst Kupferoxyds, wovon im folgenden Abschnitte ausführlich gehandelt wird. Die Röhre wird so erhitzt, dafs eine fortdauernde Gasentwickelung stattfindet; die entweichenden Gasarten sind freies Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welches letztere auch von der verdünntesten Chlorwasserstoffsäure schnell absorbirt wird. Man hat nicht zu befürchten, dafs auch bei schneller Gasentwickelung Ammoniakgas unabsorbirt durch den Apparat entweicht. Während der Verbrennung mufs man die Temperatur des vorderen Endes so reguliren, dafs sich kein flüssiges Wasser ansammelt, ohne aber den Pfropfen anzubrennen. Wenn die Röhre zum völligen Glühen gebracht worden ist, die Gasentwickelung aufgehört hat, und die verbrannte Masse weifs erscheint, läfst man die Röhre ein wenig erkalten, so dafs sie nicht mehr rothglühend ist (aber nicht zu weit, weil sie dann häufig springt), bricht die Spitze des Verbrennungsrohrs hinten ab, und saugt atmosphärische Luft durch den Apparat, um alles in dem Verbrennungsrohre noch vorhandene Ammoniak in den Absorptionsapparat zu führen. Wird Luft durch die glühende Röhre gesaugt, so kann etwas Ammoniak verbrennen.

Da bei sehr stickstoffreichen Substanzen, welche durch ihre Zersetzung sehr viel Ammoniak entwickeln, der Fall eintreten kann, dafs die Säure das Ammoniak mit solcher Heftigkeit absorbirt, dafs etwas davon in die Verbrennungsröhre gelangen kann, so kann man beim Mengen einer solchen Substanz mit Natronkalk ein ihr gleiches Gewicht von reinstem Zucker zusetzen. Dieser erzeugt bei der Zersetzung nur Wasserstoffgas, wodurch das Ammoniakgas verdünnt wird.

Flüssige stickstoffhaltige Substanzen werden in kleinen Glaskugeln abgewogen, und in den Natronkalk gebracht. Man verfährt hierbei

Digitized by Google

ebenso, wie bei der Untersuchung von flüssigen stickstofffreien organischen Körpern, wovon im folgenden Abschnitte die Rede sein wird. Bei flüssigen Substanzen ist es zweckmäſsig, längere Verbrennungsröhren und mehr Natronkalk anzuwenden. Ein zu starkes Glühen der vordern Schicht Natronkalk ist aber zu vermeiden, weil dann ein Zerfallen des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff eintreten kann.

Man kann das Verfahren auch so abändern, daſs man das hintere Ende der Verbrennungsröhre mit einem durchbohrten Kautschuckstöpsel schlieſst, vor der Verbrennung die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt und während derselben einen ganz langsamen Strom durchleitet. Es wird dadurch der Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoff vorgebeugt. Das vordere Ende kann man auch zu einer engen Röhre ausziehen, diese rechtwinkelig nach unten biegen und mit einem Absorptionsapparat verbinden, wie er S. 479 abgebildet ist. Man muſs dann die Röhre bis zur Biegung so weit erhitzen, daſs sich kein Wasser condensirt. — Die Zersetzung kann natürlich bequemer in einem Gasofen vorgenommen werden.

Nach vollendeter Zersetzung bringt man den Inhalt des Apparates in eine kleine Porzellanschale, und spült ihn mit Wasser aus. Darauf setzt man Platinchlorid im Ueberschuſs hinzu, verdampft im Wasserbade und übergieſst den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol, womit man ihn auf einem gewogenen Filtrum auswäscht. Wird beim Uebergieſsen des abgedampften Rückstandes mit ätherhaltigem Alkohol dieser nicht stark gefärbt, so hat man nicht hinreichend Platinchlorid angewendet und nicht alles Ammoniak gefällt. — Man kann das Ammoniumplatinchlorid bei 100° C. trocknen, wägen, und aus dem Gewichte den Stickstoffgehalt der organischen Substanzen berechnen, oder man kann auch das Salz glühen, wobei Platin zurückbleibt, aus dessen Gewicht der Stickstoffgehalt ebenfalls gefunden werden kann. Im letzteren Falle ist es nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden. Das Glühen des Salzes geschieht, wie es S. 223 beschrieben worden.

Man kann auch den Inhalt der Vorlage in eine Porcellanschale spülen, zur Trockniſs eindampfen, mit etwas Wasser befeuchten, nochmals eintrocknen, um alle freie Chlorwasserstoffsäure sicher zu verjagen und dann nach Zusatz von einigen Tropfen chromsauren Kalis mit salpetersaurem Silberoxyd titriren (S. 587). Oder man bringt in die Vorlage eine bestimmte Menge titrirter Säure und bestimmt nach beendeter Zersetzung die noch vorhandene freie Säure.

Beim Erhitzen mancher stickstoffhaltigen Substanzen mit Natronkalk geht die Zersetzung nicht so weit, daſs aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird, besonders, wenn die vordere Schicht Natronkalk nicht stark erhitzt war, sondern es entweichen auch stickstoffhaltige flüchtige Basen. Diese geben später mit dem Platinchlorid Doppelsalze, wie

Digitized by Google

das Ammoniak, die aber zuweilen in ätherhaltigem Alkohol nicht so unlöslich sind, als Platinsalmiak, wefshalb man dann Aether anwendet mit nur wenig Alkohol (A. W. Hofmann). In solchen Fällen mufs man die Menge des Stickstoffs aus dem geglühten Platin berechnen.

Stickstofffreie organische Substanzen geben nach dieser Methode keine Spur von Ammoniak, wenn auch atmosphärische Luft während des Glühens in dem Verbrennungsrohr enthalten ist. Denn bei der anzuwendenden Temperatur kann sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoffgehalte der Luft noch nicht zu Cyan verbinden, welches durch den Natronkalk Ammoniak entwickeln würde.

Die Methode von Varrentrapp und Will wird jetzt allgemein wegen ihrer grofsen Zweckmäfsigkeit zur Bestimmung des Stickstoffgehalts in Substanzen angewendet. Sie giebt genaue Resultate in möglichst kurzer Zeit.

Nur für die Analyse salpetersäurehaltiger Körper eignet sich die Methode nicht, und auch nicht für die Substanzen, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper gebildet worden sind, und welche Salpetersäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten. Es gelingt nicht, auch bei Zusatz von Zucker, allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln.

Bestimmung des Cyans. — Die Untersuchung der Cyanverbindungen ist häufig mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist nicht nur schwer, die Menge des Cyans in ihnen mit Sicherheit zu finden, sondern auch die Menge des Metalls, die mit dem Cyan verbunden ist. In vielen Cyanverbindungen kann die Gegenwart des Metalls durch die sonst gebräuchlichen Reagentien nicht aufgefunden werden (Theil I, S. 818), und es gelingt dies oft nur dadurch, dafs man in der Verbindung das Cyan erst vollständig zerstört. Es verhalten sich ferner die verschiedenen Cyanverbindungen in ihren chemischen Eigenschaften so verschieden, dafs man keine allgemeine Regeln für die Bestimmung des Cyans als Cyan in ihnen geben kann.

Bestimmung des gasförmigen Cyans. — Das Cyangas wird von einer Lösung von Kalihydrat absorbirt, und kann dadurch seinem Volumen nach bestimmt werden. Ebenso wird es vom feuchtem Quecksilberoxyd aufgenommen, doch nur vollständig nach längerer Zeit, und kann dadurch von vielen anderen Gasen getrennt werden.

Zerstörung des Cyans in dessen Verbindungen mit Metallen. — Um die mit Cyan verbundenen Metalle ihrer Menge nach mit Sicherheit bestimmen zu können, ist es in den meisten Fällen nothwendig, dafs man in der Verbindung das Cyan erst vollständig zerstört oder verjagt. Diese Zerstörung des Cyans in seinen einfachen und Doppelverbindungen kann zwar durch Glühen beim Zutritt der Luft ausgeführt werden, wobei die Metalle, mit denen es verbunden,

Digitized by Google

als Oxyde oder als kohlensaure Salze, falls die Oxyde zu den sehr starken Basen gehören, zurückbleiben. Die vollständige Zersetzung erfordert aber oft eine lange und anhaltende Hitze; mehrere Cyanverbindungen, z. B. Cyansilber, verwandeln sich durch die erste Einwirkung der erhöhten Temperatur in Paracyanverbindungen, welche meistens erst durch langes Glühen beim Zutritt der Luft zerstört werden. — Es werden ferner oft die Platintiegel nicht ganz unbedeutend durch das Rösten der Cyanverbindungen, besonders wenn dieselben Cyankalium enthalten, angegriffen.

Auf die zweckmäfsigste Weise zersetzt man die Cyanverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure. Werden sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder in einem gröfseren Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die mit wenigem Wasser verdünnt worden, und darin so lange und so stark erhitzt, bis fast alle freie Schwefelsäure verjagt worden ist, so ist das Cyan vollständig zerstört, und die rückständige Masse besteht aus schwefelsauren Metalloxyden. Erhitzt man mehrere Cyanverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin zu einer klaren Flüssigkeit auf, die mit wenigem Wasser behandelt einen weifsen Niederschlag fallen läfst, welcher eine Verbindung der Cyanverbindung mit Schwefelsäure ist, die sich in vielem Wasser auflösen kann. Nur wenn von der Lösung in concentrirter Schwefelsäure der Ueberschufs dieser Säure durch Erhitzen verjagt worden ist, kann man sicher sein, dafs das Cyan vollständig zerstört worden ist. Sind in dem Rückstand schwach basische Oxyde vorhanden, so vermeidet man ein stärkeres Erhitzen, weil diese dadurch ihre Schwefelsäure theilweise, oder auch ganz verlieren und dann oft in Chlorwasserstoffsäure nur äufserst schwer löslich sind.

Alle Cyanverbindungen, sowohl die einfachen, als die Doppelcyanüre werden durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt; wenigstens alle, die darauf untersucht worden sind, auch das Cyansilber. Nur bei der Zersetzung des Quecksilbercyanids durch concentrirte Schwefelsäure erhält man nicht die ganze Menge des Quecksilbers als schwefelsaures Quecksilberoxyd, weil bei der Verflüchtigung der freien Schwefelsäure auch ein Theil des Salzes verflüchtigt wird.

Gleich wie die Cyanverbindungen werden auch das Nitroprussidnatrium und die Rhodanmetalle, namentlich das Rhodankalium, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt.

Auch durch Schmelzen der Cyanverbindungen mit saurem schwefelsaurem Kali oder saurem schwefelsaurem Ammoniak im Platintiegel wird eine vollständige Zersetzung bewirkt. Aber die Anwendung dieser Salze ist weit unbequemer als die der concentrirten Schwefelsäure.

Digitized by Google

Dagegen kann zur Zersetzung der Cyanverbindungen mit Vorthei das schwefelsaure Quecksilberoxyd angewendet werden. Man mengt das Salz mit der Cyanverbindung und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel bei Rothglühhitze, bis alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, und das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr vermindert. Statt des neutralen Salzes kann man das gelbe basische schwefelsaure Quecksilberoxyd (das sogenannte mineralische Turpeth) anwenden, von welchem man die fünffache Menge nimmt. Beim Steigern der Hitze spritzt die Masse etwas, doch nicht bedeutend, wenn Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, angewendet worden sind, durch Zersetzung des gebildeten sauren schwefelsauren Kalis, weshalb der Tiegel mit einem concaven Deckel bedeckt werden mufs. Zur Verjagung der freien Schwefelsäure kann gewöhnlich zuletzt etwas kohlensaures Ammoniak angewandt werden. Die Metalle, welche mit dem Cyan verbunden waren, blieben im oxydirten Zustande zurück. Hat man auf diese Weise die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür oder Eisencyanid zersetzt, und kein kohlensaures Ammoniak angewendet, so enthält, wenn man die geglühte Masse mit Wasser übergiefst, die Lösung des schwefelsauren Kalis etwas Eisenoxyd gelöst, und giebt durch Abdampfen und Glühen ein röthlich braunes Salz, was bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak nicht der Fall ist. Im letzteren Falle bleibt nach der Bedandlung mit Wasser das Eisen als Oxyd rein zurück; es enthält kein Kali; man braucht es nicht durch eine Säure zu lösen, um es aus der Lösung durch Ammoniak zu fällen, wenn beim Glühen keine zu starke Hitze angewendet worden ist.

Weniger zu empfehlen zur Zerstörung des Cyans sind die Methoden, die Verbindung zu erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, mit einem Gemenge von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, mit reinem salpetersaurem Ammoniak oder mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es findet hierbei mehr oder weniger leicht eine Verpuffung statt.

Viele Cyanverbindungen, welche der Einwirkung der verdünnten Säuren widerstehen, können durch Eindampfen mit Königswasser oder durch schwaches Glühen in Chlorgas in Chlorverbindungen übergeführt werden. Ist eines der entstandenen Chloride leicht durch Wasserstoffgas reducirbar, so kann man es auf die S. 602 angegebene Weise in Metall überführen und durch Wasser von alkalischen Chlormetallen trennen. Rammelsberg hat auf diese Weise die Doppelverbindungen des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Iridiums mit den alkalischen Cyanmetallen untersucht.

Die Ueberführung in Chloride kann bei den meisten Cyanverbindungen auch durch Erhitzen mit festem Chlorammonium bis zum Ver-

Digitized by Google

flüchtigen desselben ausgeführt werden. Bei Gegenwart von Eisen verflüchtigt sich hierbei Eisenchlorid und Eisenchlorür. Wenn man aber das Gemenge in einem Apparat wie er S. 77 abgebildet ist, in einem Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas zersetzt, und dann noch etwa eine Viertelstunde hindurch erhitzt, so erhält man Chlorkalium und metallisches Eisen, die man durch Wasser trennen kann. Das metallische Eisen hinterläfst indessen bei seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure einen geringen kohligen Rückstand. Im Uebrigen sind die Resultate nach dieser Methode sehr genau. — Auf ähnliche Weise, und noch vollständiger, lassen sich die Doppelverbindungen des Cyankaliums mit dem Nickelcyanür, so wie mit dem Kobaltcyanid zerlegen; ebenso die verschiedenen Verbindungen des Cyankaliums mit dem Kupfercyanür.

Durch Chlorwasserstoffsäure lassen sich nur einige wenige Cyanverbindungen leicht und vollständig in Chlorverbindungen verwandeln, aus welchen man die Menge der mit dem Cyan verbundenen Metalle berechnen könnte. Am leichtesten gelingt dies bei dem Cyansilber, das schon durch blofses Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Dasselbe geschieht auch bei dessen Verbindung mit Cyankalium.

Bestimmung des Cyans durch Bestimmung seiner Bestandtheile. — Man kann in den Cyanverbindungen den Kohlenstoff, wie in anderen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, durch Verbrennen in Kohlensäure überführen und bestimmen, und ebenso den Stickstoff als Stickstoffgas oder vermittelst Natronkalk als Ammoniak.

Bei Bestimmung des Kohlenstoffs ist zu beachten, dafs bei Gegenwart von starken Basen die Substanz mit chromsaurem Bleioxyd gemengt werden mufs, damit keine Kohlensäure im Rückstand bleibt. Ist die Cyanverbindung mit einer andern kohlenstoffhaltigen Verbindung verunreinigt, so wählt man die Stickstoffbestimmung; enthält die fremde Substanz Stickstoff, so wird der Kohlenstoff bestimmt. Nur wenn gleichzeitig Stickstoff und Kohlenstoff auch in der fremden Substanz enthalten sind, kann man ohne eine weitere Annahme nicht die Menge des Cyans auf diese Weise bestimmen.

Bestimmung des Cyans als Cyansilber. Die beste und fast einzige Methode der directen Bestimmung des Cyans ist die, dasselbe mit Silber zu verbinden. Das Cyansilber, in vielen seiner Eigenschaften dem Chlorsilber sehr ähnlich, kann seiner Menge nach genau bestimmt werden und man kann mit Sicherheit die Menge des Cyans aus demselben berechnen.

Aber nur aus einigen Cyanverbindungen ist es möglich, vollständig das Cyan als Cyansilber abzuscheiden; bei vielen ist es entweder gar nicht oder nur durch viele Umwege möglich.

Die Bestimmung des Cyans gelingt sehr gut, wenn Cyanwasser-

stoffsäure in wäfsriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Der Niederschlag senkt sich bald, besonders durch Umrühren und Umschütteln. Ist die Cyanwasserstoffsäure in weingeistiger Lösung, so kann nach der Fällung das Ganze mit Wasser verdünnt werden.

Es ist anzurathen, nach der Fällung etwas, aber nicht zu viel, verdünnte Salpetersäure hinzuzufügen. Enthält die Cyanwasserstoffsäure etwas Ameisensäure, so könnte mit dem Cyansilber etwas metallisches Silber ausgeschieden werden, was durch den Zusatz von Salpetersäure mehr verhindert wird.

Mit derselben Sicherheit kann man in den einfachen alkalischen Cyanmetallen das Cyan als Cyansilber bestimmen. Hat man dieselben im festen Zustande, so übergiefst man eine gewogene Menge derselben sogleich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und fügt dann erst Wasser und Salpetersäure hinzu. Würde man das alkalische Cyanmetall vorher erst in Wasser lösen, ehe man die Silberlösung hinzugefügt, so könnte eine Spur von Cyanwasserstoffsäure entweichen, da die Lösung des Cyanmetalls immer, wenn auch nur schwach, nach Cyanwasserstoffsäure riecht. Noch nothwendiger ist es, die Salpetersäure erst einige Zeit nach der Silberlösung hinzuzufügen, wenn das alkalische Cyanmetall sich vollständig gelöst und zersetzt hat. Die alkalischen Cyanmetalle lösen sich so leicht in Wasser auf, dafs man nicht zu befürchten hat, dafs das erzeugte Cyansilber noch etwas unzersetztes Cyanmetall einhülle und es gegen die Einwirkung der Silberlösung schütze.

Bei der Fällung des Cyansilbers vermeidet man einen zu starken Zusatz von Salpetersäure und wendet dieselbe nicht in einem zu concentrirten Zustand an. Denn das Cyansilber ist in einer grofsen Menge von concentrirter Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, etwas auflöslicher als Chlorsilber.

Enthält das alkalische Cyanmetall cyansaures Alkali, so wird die Cyansäure durch die freie Salpetersäure verflüchtigt und zerstört.

Die Cyanwasserstoffsäure, welche durch Destillation mit Wasser aus einigen Vegetabilien erhalten worden ist (wie die Cyanwasserstoffsäure im destillirten Wasser der bitteren Mandeln, der Aprikosenkerne, der Kirschlorbeerblätter und anderer Vegetabilien), wird ihrer ganzen Menge nach als Cyansilber und auf die Weise gefällt, dafs man nach dem Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd (wodurch selbst bei ziemlich bedeutenden Mengen von Cyanwasserstoffsäure in dem destillirten Wasser dieser Vegetabilien oft nur eine unbedeutende Trübung entsteht) Ammoniak hinzufügt und dann das Ganze durch verdünnte Salpetersäure schwach übersättigt, worauf die ganze Menge des Cyans sich als Cyansilber ausscheidet.

Das Cyansilber wird auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen

Digitized by Google

und bei 100° getrocknet, worauf man es seiner Menge nach bestimmt. Mit geringerer Mühe indessen kommt man zum Ziele, wenn man das Cyansilber (das dann nicht auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen zu werden braucht) nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel so lange glüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Es geschieht dies schon nach einer Rothglühhitze von einer Viertelstunde. Es ist nicht nöthig, die Hitze so zu erhöhen, dafs das Silber dadurch zum Schmelzen gebracht wird; es kann dies sogar nachtheilig sein, weil alsdann wegen des Spratzens des Silbers bisweilen ein Verlust entstehen kann. Hat man das Cyansilber eine Viertelstunde hindurch geglüht, so erleidet es durch ein erneutes Glühen keinen Gewichtsverlust und löst sich in Salpetersäure auf, ohne einen Rückstand von Paracyan zu hinterlassen. Aus der Menge des Silbers berechnet man die des Cyansilbers oder des Cyans.

Aufser in den alkalischen Cyanmetallen kann das Cyan als Cyansilber noch aus mehreren Doppelcyanüren ausgeschieden werden, welche das Cyankalium mit anderen Cyanmetallen bildet. Es sind bis jetzt die des Cyankaliums mit den Cyanüren des Nickels, des Kupfers und des Zinks untersucht worden, in welchen das Cyan ganz vollständig als Cyansilber bestimmt werden kann.

Man übergiefst diese Doppelcyanüre im festen Zustande mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Nachdem durch öfteres Umrühren die Zersetzung erfolgt ist, wird Salpetersäure hinzugefügt, worauf Cyansilber ungelöst zurückbleibt, das Kali hingegen und das Oxyd des anderen Metalls sich in der Salpetersäure lösen. Das sich ausscheidende Cyansilber ist unmittelbar nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nie rein und von ganz weifser Farbe; es erlangt dieselbe indessen nach mehreren Stunden, besonders wenn man das Ganze sehr mäfsig erhitzt. Nachdem man darauf noch Wasser hinzugefügt hat, wird das Cyansilber abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden nach Entfernung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure das Kali und das Oxyd des anderen Metalls nach bekannten Methoden getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Diese Methode giebt, wenigstens bei der Analyse der oben erwähnten Doppelcyanüre, sehr genaue Resultate.

Wenn man indessen aus andern Cyanverbindungen, selbst aus einfachen, das Cyan als Cyansilber abscheiden will, so stöfst man auf eine Menge ganz unerwarteter Schwierigkeiten und kann bei dieser Bestimmung die gröfsten Irrthümer begehen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, den Cyangehalt aus einer Lösung von Quecksilbercyanid mit Genauigkeit als Cyansilber fällen zu können, weil, wie weiter unten erörtert werden wird, aus einer

Digitized by Google

Menge von Cyanverbindungen das Cyan auf die Weise am sichersten abgeschieden wird.

Durch salpetersaures Silberoxyd kann aus dem Quecksilbercyanid nicht direct Cyansilber abgeschieden werden (Th. I., S. 329); man mufs zuerst das Quecksilber ausfällen. Es kann dies durch Schwefelwasserstoff geschehen nach vorhergehendem Zusatz von Ammoniak oder Kalihydrat, um die sonst sehr bedeutende Verflüchtigung von Cyanwasserstoff zu verhindern. Kalihydrat in geringem Ueberschufs bewirkt dies ganz vollständig, giebt aber auch Veranlassung zur Bildung von etwas unterschweflichtsaurem Kali. Ammoniak thut dies weniger, mufs aber in gröfserer Menge angewendet werden, um die Verflüchtigung von Cyanwasserstoff hinreichend zu verringern. — Wenn man eine Lösung von reinem Quecksilbercyanid mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so bleibt das sich bildende Schwefelquecksilber so fein suspendirt in der Flüssigkeit, dafs es nicht zu filtriren ist. Indessen wird es durch Zusetzen von freier Säure, von Ammoniak, sowie von Salzlösungen jeglicher Art abgeschieden und kann dann filtrirt werden.

Versetzt man nach der Fällung des Schwefelquecksilbers die ammoniakalische Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird dadurch der überschüssige Schwefelwasserstoff als Schwefelsilber abgeschieden, aber die Lösung von Cyansilber wirkt sofort auf das gefällte Schwefelquecksilber zersetzend ein unter Rückbildung von Quecksilbercyanid. Eine Lösung von Cadmiumoxyd fällt ein Cyancadmium enthaltendes Schwefelcadmium. Eine Zinklösung läfst sich aber zu diesem Zwecke anwenden.

Als das zweckmäfsigste Verfahren hat sich das folgende herausgestellt.

Man fügt zu der Lösung des Quecksilbercyanids ungefähr die doppelte Menge von salpetersaurem oder von schwefelsaurem Zinkoxyd in Ammoniak gelöst und darauf noch so viel Ammoniak, dafs die Lösung vollkommen klar erscheint. Man setzt nun Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Es entsteht in den ersten Augenblicken ein bräunlicher Niederschlag, der aber durch Umrühren schnell schwarz wird. Man fügt nun nach und nach so viel Schwefelwasserstoffwasser hinzu, dafs in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ein rein weifser Niederschlag von Schwefelzink erzeugt wird. Der vorherige Zusatz der Zinkoxydlösung ermöglicht es, zu erkennen, ob hinreichend Schwefelwasserstoff zugesetzt ist, verhindert die Bildung von unterschweflichtsaurem Ammoniak so gut als vollständig und hebt die Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure auf. Das Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefelzink wird nach kurzer Zeit filtrirt und mit ganz verdünntem Ammoniak ausgewaschen. In der von

Digitized by Google

den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit entsteht nach Zusatz eines Ueberschusses von salpetersaurem Silberoxyd durch Uebersättigen mit Salpetersäure ein rein weifser Niederschlag von Cyansilber, der auf die S. 807 angegebene Weise weiter behandelt wird. Auf diese Weise bestimmt man das Cyan im Quecksilbercyanid mit gröfserer Genauigkeit als nach irgend einer anderen Methode.

Wendet man statt des Ammoniaks Kalihydrat an, so ist zu empfehlen, die Flüssigkeit vorher luftfrei zu machen; man erhält sonst ein graues Cyansilber, indem das entstandene unterschweflichtsaure Kali zur Bildung von Schwefelsilber Anlafs giebt.

Soll in einer Lösung von Quecksilbercyanid das Quecksilber bestimmt werden, so fällt man es nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber. Die Ueberführung in Quecksilberchlorür durch phosphorichte Säure und Chlorwasserstoffsäure (S. 185) gelingt bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure nicht gut.

Ein befriedigendes Resultat in der Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid läfst sich auch dadurch erhalten, dafs man das Quecksilbercyanid, in der 25 bis 30fachen Menge Wasser gelöst, in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit ungefähr einer gleichen Menge von Cadmium Feilspänen in Berührung läfst. Wenn man nach ungefähr 36 Stunden zu der Lösung des Cyancadmiums salpetersaures Silberoxyd und darauf Salpetersäure hinzufügt, so erhält man fast vollkommen die richtige Menge des Cyansilbers. An den Wänden setzt sich eine höchst geringe Menge von Cyancadmium als weifser Ansatz ab, den man in Essigsäure lösen und zur Lösung des Cyancadmiums hinzufügen mufs. Entfernt man aus der vom Cyansilber getrennten Flüssigkeit das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, so findet man darin nur reines Cadmium und keine Spur von Quecksilber.

Die Analyse giebt aber ein schlechtes Resultat, wenn man das Quecksilbercyanid in einer zu grofsen Menge von Wasser gelöst hat, um es durch Cadmium zu zersetzen. Löst man es in der 250fachen Menge Wasser auf, so ist selbst nach Verlauf von 6 Tagen das Quecksilber lange nicht vollständig gefällt worden. Es setzt sich an die Wände des Glases eine weifse Substanz (wahrscheinlich basisches Cyancadmium) ab, und man kann in der Lösung den Geruch von freier Cyanwasserstoffsäure wahrnehmen.

Die Bestimmung des Cyans als Berlinerblau giebt unzuverlässige Resultate, weil die Zusammensetzung desselben von der Beschaffenheit der Lösung, aus welcher es abgeschieden wird, nicht ganz unabhängig ist. Es kann ferner nur mit grofsen Schwierigkeiten durch Auswaschen gereinigt werden, bleibt lange suspendirt in Flüssigkeiten, und läuft sehr leicht trübe durchs Filtrum.

Digitized by Google

Zerlegung der Cyanmetalle durch Quecksilberoxyd. — Viele Cyanverbindungen lassen sich in Auflösungen oder im fein geriebenen Zustande durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd zersetzen, wobei das Metall der Cyanverbindung sich oxydirt, und sich als Oxyd ausscheidet oder auflöst, und das Cyan Quecksilbercyanid bildet. In der Lösung von Quecksilbercyanid wird das Cyan auch nach Zusatz von Kalihydrat durch Kochen nicht zersetzt, und man bemerkt keine Entwickelung von Ammoniak. Diese Methode, welche sehr gute Resultate giebt, ist schon alt, und zuerst von Scheele mit Erfolg bei der Zersetzung des Berlinerblaus angewandt worden. Es ist aber durchaus nothwendig, so viel Quecksilberoxyd anzuwenden, dafs ein Theil desselben unzersetzt bleibt. Wendet man Quecksilberoxyd an, welches sich ohne Rückstand verflüchtigt, so kann die Bestimmung des ausgeschiedenen Metalloxyds in vielen Fällen durch Wägen des geglühten Rückstandes ausgeführt werden.

Aufser den einfachen alkalischen Cyanmetallen, wie das Cyankalium, und den Verbindungen der verschiedenen Arten des Cyaneisens (Berlinerblau) und ihren Doppelsalzen mit Cyankalium (Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid) lassen sich noch andere Doppelcyanüre durch Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig zersetzen, während einige der Zersetzung durch Quecksilberoxyd mehr widerstehen, wie z. B. das Kaliumkobaltcyanid.

Bei der Zersetzung mancher Cyanverbindung durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd findet der Umstand statt, dafs es unmöglich ist, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Metalloxyd und dem überschüssigen Quecksilberoxyd abzufiltriren. Weder durch wiederholtes Filtriren, noch durch Stehenlassen des Ganzen während mehrerer Wochen ist es möglich, eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Dies findet sowohl bei der Zerlegung des Berlinerblaus, als auch bei der des Kaliumeisencyanürs und des Kaliumeisencyanids statt. Bei der Zerlegung anderer Cyanverbindung ist dies nicht, oder weit weniger der Fall. Dieser unangenehme Umstand ist indessen leicht zu beseitigen. Nachdem man einige Minuten gekocht hat, setzt man tropfenweise unter starkem Umrühren zu der trüben Flüssigkeit verdünnte Salpetersäure, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist. Dann setzt sich das Eisenoxyd nach dem Umrühren rasch ab, und läfst sich gut filtriren. Man kann auch gleich mit dem Quecksilberoxyd etwas salpetersaures Quecksilberoxyd hinzufügen; es ist indessen besser, so zu verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Ist nach dem Kochen im unlöslichen Rückstand Eisenoxydul, wie bei der Zersetzung des Kaliumeisencyanürs und auch bei der des Berlinerblaus, so wird dasselbe durch das Quecksilberoxyd in Eisenoxyd verwandelt, und in der Flüssigkeit findet man salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn man

Digitized by Google

keine hinreichende Menge von Quecksilberoxyd angewandt hat, so bildet sich beim allmäligen Zusetzen von Salpetersäure Berlinerblau. Man mufs dann von Neuem Quecksilberoxyd hinzufügen, und von Neuem kochen.

Das quecksilberhaltige Eisenoxyd wird abfiltrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Hat das Kochen in einer Platinschale stattgefunden, so ist dieselbe auf der Innenseite mit einer festsitzenden dünnen Haut von Eisenoxyd überzogen; man löst dasselbe in einigen Tropfen starker Chlorwasserstoffsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak und bringt den geringen Niederschlag auf das Filtrum des quecksilberhaltigen Eisenoxyds, nachdem dasselbe ausgewaschen worden, und wäscht nochmals aus. (Das letztere Waschwasser, das Chlorammonium enthält, wird natürlicherweise für sich aufgefangen.) Nach dem Trocknen wird das Eisenoxyd in einem Platintiegel geglüht und gewogen. Das Glühen mufs anfangs mit Vorsicht geschehen; denn giebt man gleich eine starke Hitze, so überzieht sich der Deckel des Tiegels auf der Innenseite mit einem Hauche von Eisenoxyd, das durch das sich verflüchtigende Quecksilber fortgerissen worden, und von dem also auch etwas auf diese Weise verloren gehen kann.

In der vom Eisenoxyd und überschüssigem Quecksilber abfiltrirten Flüssigkeit wird auf die S. 808 erörterte Weise das Cyan bestimmt. Die Bestimmung des Kalis, welches in geringer Menge auch im Berlinerblau enthalten ist, geschieht am besten in einer besonderen Portion (S. 804).

Die vollständige Zersetzung des Berlinerblaus gelingt schneller, wenn man dasselbe, fein gepulvert zuerst mit Wasser und Kalihydrat so lange kocht, bis es in Kaliumeisencyanür verwandelt worden ist, dann erst Quecksilberoxyd (etwa die 5fache Menge) hinzusetzt und auf die beschriebene Weise weiter verfährt.

Es gelingt nicht, die Verbindungen des Cyaneisens statt durch Quecksilberoxyd durch Silberoxyd zu zerlegen. Wenn man dieselben in ihrer Lösung damit kocht, so bildet sich zwar sichtlich Cyansilber; übersättigt man dann aber mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt zwar weifses Cyansilber ungelöst, aber immer in weit geringerer Menge als man erhalten wollte. Ungeachtet seiner weifsen Farbe ist dasselbe eisenhaltig.

Maafsanalytische Bestimmung des Cyans in der Cyanwasserstoffsäure und in einigen anderen Cyanverbindungen. — Setzt man zu einer Lösung von Cyanwasserstoff eine Lösung von Kalihydrat, so entsteht durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder wenn einige Tropfen von Chlornatrium hinzugefügt worden sind, von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium verwandelt worden

Digitized by Google

ist. Der erste Tropfen, welcher mehr hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. Hierauf hat Liebig eine sehr bequeme maafsanalytische Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure gegründet. Ein Aequivalent des Silbers in der verbrauchten Silberlösung entspricht daher genau zwei Aequivalenten von Cyanwasserstoffsäure.

Auf dieselbe Weise kann auch das Cyan im Cyankalium gefunden werden. Man wendet dazu eine Lösung von einem bestimmten Gehalte an, und zwar ein Volumen davon, in welchem etwa 0,1 Grm. des Salzes enthalten sein kann. Es läfst sich auf diese Weise der Gehalt an Cyankalium in dem gewöhnlichen käuflichen Salze finden, das cyansaures Kali enthält, dessen Gegenwart bei der Prüfung ohne Nachtheil ist.

Auch im blausäurehaltigen Wasser, das durch Destillation von einigen Vegetabilien erhalten worden ist (Bittermandelwasser) kann auf diese Weise nach dem Zusatz von Alkali der Gehalt an Cyanwasserstoffsäure genau gefunden werden. Die Gegenwart von Ameisensäure und von Chlorwasserstoffsäure in der Cyanwasserstoffsäure sind ohne Nachtheil.

Man kann auch in der verdünnten Cyanwasserstoffsäure durch unmittelbares Hinzufügen von salpetersaurer Silberlösung von bestimmter Stärke ohne Zusatz von Alkali den Gehalt an Cyan bestimmen, indem man, wie bei der Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure, so viel davon hinzufügt, bis keine Trübung sich mehr zeigt. In diesem Falle entspricht dann ein Aequivalent der verbrauchten Silberoxydlösung nur einem Aequivalent der Cyanwasserstoffsäure. Die oben beschriebene Methode, das Zusetzen von Alkali, ist aber dieser unmittelbaren Bestimmung vorzuziehen. Denn bei dieser letzteren bleiben beide Flüssigkeiten, welche gemischt werden, klar; sobald die kleinste bleibende Trübung sich zeigt, ist die Analyse beendet, und um bis zu diesem Punkte zu kommen, sind nur eine oder zwei Minuten nothwendig. Bei der unmittelbaren Bestimmung mit salpetersaurem Silber entsteht ein Niederschlag, welcher die Flüssigkeit trübe macht; das Absetzen und Klären der Flüssigkeit mufs abgewartet werden, um wahrzunehmen, ob keine Fällung mehr eintritt. Es setzen sich ferner aus einer verdünnten Flüssigkeit die letzten Spuren von Cyansilber weit schwieriger und langsamer ab, als bei der Chlorbestimmung das Chlorsilber, und ferner kann durch die unmittelbare Bestimmung nicht eine Cyanwasserstoffsäure geprüft werden, welche aus Vegetabilien gewonnen, und die durch Chlorwasserstoffsäure oder andere Säuren verunreinigt ist.

Die maafsanalytische Bestimmung des Kaliumeisencyanürs, welche von Haen herrührt, beruht auf der Thatsache, dafs in einer sauren Lösung von Kaliumeisencyanür durch Zusatz von übermangansaurem Kali das Eisencyanür in Eisencyanid übergeht.

Digitized by Google

Man löst etwa 5 Grm. Kaliumeisencyanür in Wasser auf, verdünnt bis zum Liter, nimmt 100 CC. dieser Lösung in ein Becherglas, setzt 2 bis 4 CC. concentrirter, vorher mit etwas Wasser verdünnter, Schwefelsäure hinzu, und läfst nun so lange übermangansaures Kali hinzufliefsen, bis die Flüssigkeit eben einen Stich ins Rothe bekommt. Nimmt man diesen röthlichen Schimmer durch einige CC. der Lösung des Kaliumeisencyanürs fort, und stellt dann ein zweites Becherglas mit 100 CC. der Lösung unter die Bürette auf eine weifse Unterlage, so kann man mit aller Sicherheit den ersten Tropfen überschüssiges übermangansaures Kali an der verschiedenen Färbung beider Lösungen erkennen. Chlorwasserstoffsäure, wie Haen es angiebt, statt Schwefelsäure, darf man nicht nehmen, und eben so wenig eine weit gröfsere Menge Schwefelsäure, weil dann die Zersetzung weiter vorgeht. Bei Anwendung einer erheblich geringeren Menge von Schwefelsäure entsteht ein Niederschlag.

Um das Kaliumeisencyanid maafsanalytisch zu bestimmen, kocht man die Lösung desselben nach Zusatz von Kalihydrat mit Bleioxyd, es bildet sich Bleisuperoxyd und Kaliumeisencyanür. Nach dem Filtriren wird das letztere wie oben angegeben bestimmt. Enthält das Kaliumeisencyanid Kaliumeisencyanür, so bestimmt man in einer besonderen Portion direct die Menge des letzteren, die des ersteren ergiebt sich dann aus der durch Kochen mit Bleioxyd bewirkten Zunahme.

Bestimmung des Wassers in den Cyanverbindungen. — Die Menge des Krystallwassers in den Cyanverbindungen läfst sich in vielen Fällen wie bei anderen Salzen durch gelindes Erhitzen bis zu einer Temperatur von 100° oder durch Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure bestimmen; bisweilen aber entweichen hierbei Spuren von Cyanwasserstoffsäure. In allen Fällen läfst sich der Wassergehalt genau zugleich bei der Bestimmung des Cyans durch Verbrennung mit Kupferoxyd finden.

Trennung des Cyans vom Chlor. — In einer Lösung kann die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf die Weise geschehen, dafs man beide gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd fällt und das gemeinschaftliche Gewicht des Cyan- und des Chlorsilbers bestimmt, nachdem dieselben auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet worden waren. Man übergiefst darauf das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch nach längerer Berührung das Cyansilber in Chlorsilber verwandelt wird, das nach dem Erhitzen bis zum nicht völligen Schmelzen gewogen wird. Aus dem Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers und der Differenz desselben von dem Gemenge berechnet man das Verhältnifs zwischen Cyan- und Chlorsilber. — Diese Methode ist der vorzuziehen, das

Digitized by Google

Gemenge des Chlor- und Cyansilbers stark zu glühen, um das Cyansilber in metallisches Silber zu verwandeln, während das Chlorsilber unverändert bleibt. In Verbindung mit Chlorsilber verändert sich das Cyansilber schwerer in metallisches Silber und erst bei einer stärkeren Hitze, als für sich allein.

Die Bestimmung der Chlor- und der Cyanwasserstoffsäure in einem Gemenge beider kann genauer auf folgende Weise bewerkstelligt werden. In einem Theile bestimmt man wie bei der so eben erörterten Methode die gemeinschaftliche Menge des Chlor- und Cyansilbers. In einem andern Theile findet man nach einem Zusatze von Kalihydrat die Cyanwasserstoffsäure nach der oben (S. 811) angeführten maafsanalytischen Methode.

Trennung des Stickstoffs vom Bor. — Man bestimmt den Stickstoff als Gas, indem man den Borstickstoff mit Mangansuperoxyd gemengt auf die S. 797 angegebene Weise zersetzt. Durch Glühen mit Natronkalk wird wahrscheinlich nur ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt.

Den Gehalt an Bor hat man dadurch gefunden, dafs man eine gewogene Menge des Borstickstoffs mit einer gewogenen Menge von reinem, vorher gepulvertem und bis zur Entfernung des Decrepitationswassers erhitztem salpetersaurem Bleioxyd in einem Platintiegel innig mengt und das Gemenge allmälig bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Was der geschmolzene Rückstand mehr wiegt, als das Bleioxyd im angewandten salpetersauren Bleioxyd, ist Borsäure, durch Oxydation des Bors entstanden, Die Schmelzung kann in einem Platintiegel geschehen, sobald man einen grofsen Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd anwendet. Nimmt man zu wenig davon, so wird Blei reducirt und legirt sich mit dem Platin. Da sich die Masse ziemlich stark aufbläht, so hat man anfangs mit Vorsicht zu erhitzen.

Trennung des Stickstoffs vom Jod, Brom und Chlor. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Sie zersetzen sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente, aber man kann die Producte der Zersetzung nicht genau sammeln, weil diese mit einer starken Explosion begleitet ist. Dulong brachte den Chlorstickstoff mit Kupfer und Wasser zusammen; er erhielt dadurch, während Stickstoffgas frei wurde, Kupferchlorür, aus welchem sich der Chlorgehalt der Verbindung ergab, während das Stickstoffgas aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt werden konnte. — Auch einige Basen, namentlich Kalkerde (bei Gegenwart von vielem Wasser) und verdünntes Ammoniak, entziehen dem Chlorstickstoff Chlor, welches dann quantitativ bestimmt werden kann. Hat man also eine gewogene Menge der Verbindung angewandt, so

Digitized by Google

kann der Chlorgehalt auf diese Weise gefunden werden. Diese Zersetzung des Chlorstickstoffs erfolgt zwar öfters ohne Explosion; allein auch eben so oft, ohne dafs man im Stande ist die Ursache anzugeben, mit heftiger Explosion.

Was die Untersuchung des sogenannten Jodstickstoffs betrifft, welcher nach Bunsen ein Substitutionsproduct des Ammoniaks ist, und Wasserstoff enthalten kann, so wurde sie durch ihn auf die Weise angestellt, dafs der Jodstickstoff in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, was ohne Gasentwicklung vor sich geht; es bildet sich dadurch nur einfach Chlorjod (JCl) und Ammoniak. Es genügt daher nur zu finden, wie viel einfach Chlorjod und wie viel Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird.

Die Menge des freien Chlors und Jods wird in einer gemessenen Menge der Lösung durch Titriren mit unterschweflichtsaurem Natron bestimmt, die Menge des Jods durch Titriren (S. 629) oder nach Zusatz von schweflichter Säure durch Palladiumchlorür. Ein drittes gemessenes Volumen der chlorwasserstoffsauren Lösung wird im Wasserbade abgedampft, um das Chlorjod zu verjagen, und sodann das Chlorammonium vermittelst Platinchlorid oder durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd bestimmt.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff, welche beim Ausschlufs der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, kann auf dieselbe Weise wie der Borstickstoff (S. 797) untersucht werden.

Da der Phosphorstickstoff bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoffgas in Ammoniak und in Phosphor zerlegt wird, so könnte man wohl aus der Menge des erzeugten Ammoniaks die des Stickstoffs finden, wenn man das Wasserstoffgas, das man über den in einer Kugelröhre oder in einem Porzellanschiff befindlichen und bis zum schwachen Rothglühen erhitzten Phosphorstickstoff leitet, in Wasser auffängt, das Chlorwasserstoffsäure enthält. Es ist indessen auf diese Weise der Phosphorstickstoff noch nicht quantitativ untersucht worden.

Durch Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien und der alkalischen Erden, also auch mit Natronkalk, wird der Phosphorstickstoff zwar vollständig zersetzt, aber das erzeugte Ammoniak entspricht nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffgehalts der Verbindung.

Trennung des Stickstoffs vom Schwefel. — Bei der Zerlegung des Schwefelstickstoffs wurde der Schwefelgehalt entweder auf die gewöhnliche Weise bestimmt, dafs man in die Verbindung den Schwefel durch concentrirte Salpetersäure oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelsäure oxydirte, und diese als schwefelsaure Baryterde bestimmte, oder dafs man die Verbindung mit einer

verdünnten Lösung von Kalihydrat behandelte, und darauf die Oxydation des Schwefels durch unterchlorichtsaures Kali ausführte, worauf die erzeugte Schwefelsäure ebenfalls in schwefelsaure Baryterde verwandelt wurde. Fordos und Gelis ziehen letztere Methode der ersten vor. Der Stickstoffgehalt konnte nicht durch Erhitzen mit Natronkalk als Ammoniak gefunden werden, weil die Einwirkung des Schwefelstickstoffs auf die Hydrate der alkalischen Erden eine zu heftige ist. Es wurde der Stickstoffgehalt durch Glühen der Verbindung mit Kupferoxyd nach der S. 790 erörterten Methode gefunden.

Trennung des Stickstoffs von den Metallen. — Viele Metalle verbinden sich mit Stickstoff und behalten dabei in ihrer Verbindung Metallglanz, weshalb sie früher zum Theil für reine Metalle angesehen worden sind. Einige dieser Stickstoffverbindungen enthalten oft auch sehr kleine Mengen von Wasserstoff und auch von Sauerstoff, und können als Verbindungen der Stickstoffmetalle mit Amidverbindungen und Oxyden der Metalle angesehen werden.

Die Stickstoffverbindungen der verschiedenen Metalle verhalten sich gegen Reagentien verschieden, und nach diesen Eigenthümlichkeiten müssen sich die verschiedenen Methoden der Bestimmung des Stickstoffs richten.

Manche der Stickstoffverbindungen, namentlich die mit einigen edlen Metallen, explodiren oft durch eine sehr geringe Reibung mit solcher Heftigkeit, dafs die quantitative Bestimmung mit grofser Gefahr verbunden ist. Man kann daher nur durch Schlüsse ihre wahrscheinliche Zusammensetzung ermitteln.

Die meisten Verbindungen des Stickstoffs mit anderen Metallen verhalten sich indessen weit indifferenter; sie können ohne Gefahr mit Reagentien bei erhöhter Temperatur behandelt werden.

Mehrere dieser Stickstoffverbindungen oxydiren sich schon durch Glühen beim Zutritt der Luft und verlieren dabei ihren Stickstoffgehalt. Diese Oxydation ist bisweilen von einer Feuererscheinung begleitet. Aus der Menge des erhaltenen Oxyds kann die des Metalls, und durch den Verlust die des Stickstoffs gefunden werden. (Es ist bemerkenswerth, dafs gerade solche Stickstoffmetalle, welche mit Hartnäckigkeit der Zersetzung durch die stärksten Reagentien widerstehen, sich ziemlich leicht durch Glühen an der Luft zersetzen, wie z. B. das Stickstoffchrom.) Besser ist es jedoch, die fein zertheilte Verbindung in einer Kugelröhre oder in einem Porzellanschiff in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase oder besser von Porzellan unter Durchleiten von trocknem Sauerstoffgas zu glühen. Enthält die Stickstoffverbindung Wasserstoff, so fängt man das erzeugte Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf.

Um den Stickstoff direct zu bestimmen, zersetzt man die fein

Digitized by Google

zertheilte Substanz durch Glühen mit Braunstein auf die S. 797 angegebene Weise. — Die Bestimmung des Stickstoffs im Stahl ist auch so ausgeführt, dafs man denselben in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr in Chlorwasserstoffsäure auflöste (Boussingault), wobei ein Theil des Stickstoffs in Chlorammonium übergeführt, ein anderer nach Ullgren in dem unlöslichen Rückstand bleiben soll. Aus der das Chlorammonium enthaltenden Eisenchlorürlösung wurde nach Uebersättigung mit frisch geglühter und dann gelöschter Kalkerde, statt deren man auch salpeterfreies Kalihydrat (S. 829) nehmen kann, das Ammoniak abdestillirt und bestimmt. In dem in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand mufste dann der Stickstoff noch als Gas bestimmt werden.

Einige der Stickstoffverbindungen verlieren durch starkes Erhitzen beim Ausschlufs der Luft ihren Stickstoffgehalt und verwandeln sich in Metalle. Es ist aber nicht möglich, auf diese Weise durch den Verlust den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen.

Wenn man über Stickstoffmetalle trocknes Wasserstoffgas leitet, so werden die meisten davon in der Rothglühhitze zersetzt, und der Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben, indem das Metall im reinen Zustand zurückbleibt, dessen Menge man bestimmt. Die Stickstoffmetalle müssen fein zertheilt angewendet werden, Stücke derselben, wie z. B. stickstoffhaltiges Eisen, verlieren nur an der Oberfläche den Stickstoff. Einige wenige Stickstoffverbindungen, wie z. B. das Stickstoffchrom, widerstehen der Einwirkung des Wasserstoffgases. Enthält die Stickstoffverbindung noch Oxyd, so wird dasselbe in vielen Fällen reducirt; aus der Menge des erzeugten Wassers kann die des Oxyds bestimmt werden. Das Wasser mufs in einer kleinen gewogenen Röhre, welche mit Kalihydrat (nicht Chlorcalcium) angefüllt ist, aufgefangen werden.

Die gewöhnlichste Methode, in den Stickstoffmetallen die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, ist die, dafs man sie im fein zertheilten Zustande mit Kalihydrat oder mit Natronkalk schmelzt, wodurch der ganze Stickstoffgehalt in Ammoniak verwandelt wird, dessen Menge man bestimmt. (S. 801). Mehrere Stickstoffverbindungen, z. B. Phosphorstickstoff (S. 815) entwickeln hierbei nicht allen Stickstoff als Ammoniak, und das Stickstoffchrom liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat nach Ufer gar kein Ammoniak

Zur quantitativen Untersuchung der Stickstoffmetalle kann man sich in vielen Fällen des Wassers bedienen. Man schliefst die Verbindung in einem Glasrohr mit Wasser ein, und erhitzt das Ganze bis ungefähr zu 200°, oder leitet bei Rothglühhitze Wasserdampf über die fein zertheilte, in einem Schiff in einer Porcellanröhre befindliche Substanz. Der Stickstoff der Verbindung wird in Ammoniak und das Metall in Oxyd verwandelt. Man setzt den Versuch so lange fort, bis

das Gewicht der Oxyde sich nicht mehr verändert. Wendet man die Metallverbindung in ganzen Stücken an, so wird durch Wasserdampf die Verbindung nur an der Oberfläche zersetzt.

Mehrere Stickstoffmetalle, selbst solche, welche wie Stickstoffchrom mit Hartnäckigkeit der Zersetzung durch starke Reagentien widerstehen, werden unter Entwicklung von Stickstoffgas oxydirt, wenn man sie mit einer Lösung von Chlorkalk oder besser mit einer concentrirten Lösung von einem unterchlorichtsauren Alkali behandelt. Man hat jedoch noch nicht bei quantitativen Untersuchungen auf diese Weise den Stickstoffgehalt in diesen Verbindungen bestimmt.

Wenn die zu untersuchende Stickstoffverbindung schwer zersetzbar ist, so kann es gelingen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali den Stickstoff aus derselben frei zu machen. Auf diese Weise hat Wöhler den Stickstoffgehalt in den kupferfarbenen Würfeln bestimmt, die sich bisweilen in den Hohöfen bilden, und welche man früher für metallisches Titan gehalten hat. Sie bestehen nicht blofs aus Stickstofftitan, sondern sind eine Verbindung von Stickstofftitan und Cyantitan. — Man kann das vorher frisch geschmolzene saure schwefelsaure Kali mit der fein gepulverten Substanz gemengt in eine an dieser Stelle durch Aufblasen zu einer Kugel erweiterte Verbrennungsröhre bringen und im Uebrigen so verfahren, wie es S. 796 angegeben ist. — Die Bestimmung des Kohlenstoffs kann durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt werden.

Erhitzt man die Würfel in luftfreiem trockenem Chlorgas, so geben sie flüssiges Titanchlorid und zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid-Cyanid, und es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der aus glänzenden Graphitblättchen, welche mit den Würfeln gemengt waren, und aus geringen Mengen von Chlorkalium und von Chlorcalcium besteht.

Der Titangehalt in den Würfeln, die sich auch in der Gestalt eines feinen Pulvers schwerer als reines Stickstofftitan durch blofses Erhitzen in einem Platintiegel oxydiren lassen, wird gefunden, indem man dieselben mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, darauf die geschmolzene Masse in Wasser auflöst, und aus der Auflösung die Titansäure durch Kochen fällt (S. 313). — Man kann auch das feine in ein Platinschiff gelegte Pulver der Würfel in einem Porcellanrohr unter Durchleiten von Sauerstoffgas lebhaft glühen, so lange, als noch eine Gewichtsveränderung dadurch stattfindet. Leichter geschieht die Oxydation, wenn man die sehr fein zerriebenen Würfel bei starker Glühhitze in einem Porcellanrohr in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt.

In den schwer zersetzbaren Stickstoffmetallen kann die Menge des Metalls auch noch auf die Weise gefunden werden, dafs man sie

Digitized by Google

fein gepulvert mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali schmelzt. Würde man reines salpetersaures Alkali anwenden, so würde oft die Einwirkung zu heftig sein. Chlorsaures Kali wirkt auch in der Mengung mit kohlensaurem Alkali noch heftiger als salpetersaures Alkali.

Auch durch Chlorgas können die Stickstoffmetalle zersetzt werden. Hierbei können, wie dies Ufer bei der Einwirkung des Chlorgases auf Stickstoffchrom bemerkt hat, bei anfangendem Erhitzen kleine Explosionen in der Röhre entstehen, wohl herrührend von einer Bildung und Wiederzersetzung von Chlorstickstoff.

Bestimmung der freien Salpetersäure. — Von den Oxydationsstufen des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Da die Salpetersäure mit allen Basen auflösliche neutrale (und nur in einigen Fällen unlösliche basische) Salze bildet, so kann sie nicht aus Auflösungen in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag gefällt werden.

Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben genau und am schnellsten durch Titriren der Lösung mit Kali- oder Natronhydrat von bestimmter Stärke (S. 7 und S. 494).

Die Bestimmung der Salpetersäure durch Eindampfen mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds und Wägen des bei etwa 120° getrockneten Rückstands auszuführen, giebt kein so sicheres Resultat wie die Bestimmung der Arseniksäure auf ähnliche Weise (S. 387). Der Rückstand kann nämlich noch leicht Wasser und Kohlensäure, letztere aus der Luft angezogen, enthalten, die sich durch Erhitzen nicht sicher entfernen lassen, ohne dafs man Gefahr läuft, auch Salpetersäure zu zersetzen.

Zweckmäfsiger wendet man statt des Bleioxyds Barytwasser oder reine kohlensaure Baryterde im Ueberschufs an. Die Lösung, aus welcher man bei Anwendung von Barytwasser die überschüssige Baryterde durch Einleiten von Kohlensäure fällt, wird mit dem kohlensauren Baryt auf einem Wasserbade eingedampft, und die salpetersaure Baryterde wird aus dem Rückstand mit Wasser ausgezogen. In dieser Lösung, welche neutral reagiren mufs, bestimmt man die salpetersaure Baryterde durch Eindampfen in einer gewogenen Platinschale und Wägen des Rückstandes nach dem Trocknen bei etwa 200°, oder durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird nach schwachem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, allmälig bis zum Rothglühen erhitzt und gewogen. — Statt der kohlensauren Baryterde kann man auch kohlensaure Kalkerde anwenden. Die Lösung der salpetersauren Kalkerde wird in einer gewogenen Platinschale mit etwas überschüssiger Schwe-

Digitized by Google

felsäure eingedampft, und der Rückstand nach dem Glühen gewogen. — Nach diesem Verfahren erhält man auch richtige Resultate, wenn neben der freien Salpetersäure noch eine andere Säure vorhanden ist, die mit Baryterde oder Kalkerde eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der freien Salpetersäure in ihrer wässrigen Lösung kann man nach Schaffgotsch das Ammoniak anwenden. Man fügt zu der sauren Lösung einen Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit, dampft in einem Platinschälchen im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, und erhitzt das trockne salpetersaure Ammoniak im Luftbade bis zu 115° bis 120°, bei welcher Temperatur es sich nicht im Mindesten verflüchtigt. Aus dem erhaltenen trocknen Salze berechnet man die Menge der Salpetersäure.

Diese Methode giebt bei geringerer Mühe ein eben so genaues Resultat, wie die Anwendung des Barytwassers, oder der kohlensauren Baryterde und Kalkerde.

Bestimmung der an schwächere Basen gebundenen Salpetersäure durch Titriren. — Das Verfahren, welches zuerst von Langer und Wawnikiewicz angegeben ist, ist schon S. 494 bei der Bestimmung der Schwefelsäure beschrieben. — Wenn das zu untersuchende salpetersaure Salz sich nicht vollständig in Wasser löst, wie das salpetersaure Wismuthoxyd, oder wenn es in Wasser unlöslich ist, wie manche basische salpetersaure Salze, so digerirt oder kocht man diese längere Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit, wodurch sie gewöhnlich vollständig zersetzt werden. Man könnte auch diese nicht löslichen oder durch Wasser zersetzbaren Verbindungen in einem gemessenen Volumen von Normal-Salpetersäure auflösen, und diese dann von dem gefundenen Gehalt an Salpetersäure abziehen. Bisweilen dauert es sehr lange, ehe die ausgeschiedene Base sich so vollständig absetzt, dafs die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. Will man nicht das Klarwerden der Flüssigkeit abwarten, so kann man einen Theil derselben durch ein zuvor nicht befeuchtetes Filtrum abfiltriren.

Die Verbindungen der alkalischen Erden und des Bleioxyds mit der Salpetersäure werden durch kohlensaures Natron bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. Salpetersaures Zinkoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd werden bei ihrer Zersetzung mit kohlensaurem Natron etwas, aber nicht stark erhitzt. Salpetersaures Kupferoxyd und Silberoxyd werden durch Alkalihydrat zersetzt; das erstere bei Siedhitze bis der Niederschlag braunschwarz ist, das letztere bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verbindungen der Salpetersäure mit dem Wismuthoxyd werden durch kohlensaures Natron zersetzt, und damit lange erhitzt; es dauert lange, ehe das Oxyd sich vollständig absetzt, und die über demselben stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

Digitized by Google

Auch die Salpetersäure im salpetersauren Ammoniak kann auf diese Weise ihrer Menge nach bestimmt werden. Man versetzt die Lösung mit Alkalihydrat von bestimmter Stärke, und erhitzt so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt worden ist.

Die Methode ist nur anwendbar, wenn neben Salpetersäure keine anderen Säuren vorhanden sind, giebt dann aber gute Resultate.

Bestimmung der an schwächere Basen gebundenen Salpetersäure vermittelst Baryterdehydrat. — Man verfährt grade so, wie bei der Bestimmung der freien Salpetersäure (S. 819), nur ist zu empfehlen, nach Zusatz des überschüssigen Barytwassers einige Zeit zu kochen, um dem ausgefällten Oxyde alle Salpetersäure zu entziehen. Die Anwendung der kohlensauren Baryterde in diesem Fall ist weniger zu empfehlen. Die Methode ist unbrauchbar, wenn Oxyde oder, aufser der Salpetersäure, Säuren vorhanden sind, die durch Barytwasser oder kohlensaure Baryterde nicht gefällt werden, z. B. Alkalien oder Chlorverbindungen.

Bestimmung der Salpetersäure in Salzen, die durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. — Nachdem aus der Lösung des salpetersauren Salzes durch überschüssigen Schwefelwasserstoff das Schwefelmetall abgeschieden und abfiltrirt ist, versetzt man das Filtrat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in geringem Ueberschufs, so dafs der vorhandene Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt ist, kocht darauf kurze Zeit mit überschüssigem Barytwasser und filtrirt. Aus der Lösung fällt man die überschüssige Baryterde durch Kohlensäure und führt die Bestimmung der salpetersauren Baryterde so aus, wie S. 819 angegeben ist. Beim Behandeln des salpetersauren Salzes mit Schwefelwasserstoff hat man auch darauf zu achten, dafs die Lösung nicht zu concentrirt ist, es kann sonst die frei werdende Salpetersäure auf das ausgeschiedene Schwefelmetall zersetzend einwirken. Dies geschieht immer, wenn das salpetersaure Salz etwas salpetrichtsaures Salz enthält. — Es ist zu beachten, dafs man das Barytwasser nicht zu einer Lösung bringen darf, die Schwefelwasserstoff enthält, weil sich dann unterschweflichtsaure Baryterde bildet; man darf aus demselben Grunde auch das gefällte Schwefelkupfer nicht zu lange mit dem überschüssigen Barytwasser in Berührung lassen. Die Zersetzung durch Schwefelbaryum oder Schwefelammonium auszuführen, ist daher ganz zu verwerfen. — Bei Anwesenheit von Säuren und Basen, die nicht durch Schwefelwasserstoff, oder durch Barytwasser oder kohlensaure Baryterde gefällt werden, ist das Verfahren nicht anzuwenden.

Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäure. — Eine sehr gute Methode der Bestimmung der Salpetersäure in ihren Verbindungen

Digitized by Google

mit Basen, namentlich mit Alkalien, welche auch bei technischen Untersuchungen eine gröfsere Anwendung verdient, als ihr bis jetzt zu Theil wurde, ist die Destillation derselben vermittelst Schwefelsäure. Sie hat den grofsen Vortheil, dafs man sie bei allen salpetersauren Salzen anwenden kann, namentlich bei den salpetersauren Alkalien, auch dann, wenn dieselben mit bedeutenden Mengen von Chlormetallen verunreinigt sind. Die Destillation mufs jedoch mit Vorsicht ausgeführt werden; denn wendet man zu wenig Wasser und eine zu hohe Temperatur an, so wird die überdestillirte Salpetersäure zum Theil zersetzt und durch nicht unbedeutende Mengen von Schwefelsäure verunreinigt.

Man kann die Destillation der Salpetersäure entweder bei einer bestimmten, nicht zu hohen Temperatur, oder im verdünnten Raume ausführen.

Man wendet ungefähr 1 bis 2 Grm. des zu untersuchenden salpetersauren Salzes an, bringt dasselbe in eine kleine tubulirte Retorte, und giefst dann ein erkaltetes Gemisch aus 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen Wasser vermittelst eines Trichters nach, wobei man Sorge trägt, den Hals der Retorte nicht zu verunreinigen. Man verbindet den etwas ausgezogenen und herabgebogenen Retortenhals luftdicht vermittelst eines Kautschuckstöpsels mit einer Vorlage, wie sie S. 479 abgebildet ist. In diese bringt man ein gemessenes Volumen von einer alkalischen Lösung von bestimmter Stärke, entweder von Kali oder von Natron. Gegen 1 Grm. des salpetersauren Salzes wendet man ungefähr 10 CC. Wasser und 5 CC. concentrirte Schwefelsäure an. Die kleine Retorte wird bis an den Hals in ein Sandbad gestellt, in welches man ein Thermometer bringt, so dafs beide gleich weit, etwa 2 Centimeter, vom Boden des Sandbades entfernt sind. Wenn man das Sandbad bis zu 160° und selbst bis 175° erhitzt, und diese Temperatur so lange unterhält, als noch Flüssigkeit übergeht, so erhält man die ganze Menge der Salpetersäure frei von Schwefelsäure. Man bestimmt die Menge der übergegangenen Säure auf maafsanalytischem Wege.

Wenn in dem salpetersauren Salze reducirende Substanzen enthalten sind, so setzt man der Schwefelsäure eine geringe Menge Chromsäure zu.

Die Operation erfordert bei Anwendung von 1 bis 2 Gramm des salpetersauren Salzes 3 bis 4 Stunden Zeit. Bei der erwähnten Temperatur wird keine Salpetersäure zersetzt, und es zeigen sich nie, auch nicht gegen das Ende der Destillation rothe Dämpfe. Erhöht man indessen die Temperatur bei der Destillation bis zu 190°, so enthält die überdestillirte Salpetersäure Schwefelsäure, aber nur Spuren. Wendet man bei der Destillation eine Temperatur von 150° an, so

erhält man auch die ganze Menge der Salpetersäure (vollkommen frei von Schwefelsäure), aber erst in weit längerer Zeit.

Ohne Anwendung eines Thermometers bewirkt man die Destillation der Salpetersäure bei niedrigerer Temperatur im luftverdünnten Raume. Es ist nicht nöthig, dazu eine Luftpumpe anzuwenden. Man bringt die angemessene Menge von Wasser und von concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte, und die erforderliche Menge von Kali- oder Natronlösung, die man bis zu 30 CC. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 CC. Inhalt. Darauf verbindet man vermittelst einer Cautschuckröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dafs die ausgezogene Spitze der Retorte nahe bis in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte, als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene salpetersaure Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliefst dieselbe sogleich luftdicht durch den Glasstöpsel und entfernt zugleich die zum Kochen benutzten Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben erkältet wird.

Es wurden auf diese Weise sehr genaue Resultate erhalten. Die überdestillirte Säure enthält niemals Spuren von Schwefelsäure.

Wenn man glaubt, dafs durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure aus der Retorte durch Destillation abgetrieben worden ist, so kann man die Retorte erkälten, und durch Erhitzung des Kolbens Wasser in die Retorte destilliren, worauf dann noch einmal aus der Retorte die Destillation wiederholt wird. Diese Wiederholung der Destillation ist indessen fast nie nöthig.

Enthält das salpetersaure Salz Chlormetall, so wird zu dem Inhalte der Retorte noch eine Anflösung von schwefelsaurem Silberoyxd neben der Schwefelsäure hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise die Salpetersäure frei von Chlorwasserstoffsäure. Enthält das salpetersaure Salz viel Chlormetall, so nimmt man zweckmäfsig statt des schwerlöslichen schwefelsauren Silberoxyds feuchtes Silberoxyd, weil festes schwefelsaures Silberoxyd nur oberflächlich zersetzt wird. — Statt des Silberoxyds Quecksilberoxyd anzuwenden, um das Chlor zurück zu halten, mifsräth wegen der Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids. Schon unter 150° fängt dasselbe an, sich zu verflüchtigen.

Bestimmung der Salpetersäure durch den Glühverlust. — Die Verbindungen der Salpetersäure mit allen Oxyden werden durch Glühen zersetzt; in einigen Fällen bleibt die Base unverändert zurück, in andern wird sie höher oxydirt, wie bei den Verbindungen der Salpetersäure mit Manganoxydul, Eisenoxyd u. s. w., so wie bei den salpetersauren Alkalien und der salpetersauren Baryterde. Die

salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden greifen überdies beim stärkern Glühen die Materie fast aller Gefäfse an.

Bestimmung der Salpetersäure durch Glühen der Salze mit Borax, saurem chromsauren Kali oder Kieselsäure. — Nach Schaffgotsch kann man eben so gut wie die oxalsauren Salze auch die salpetersauren Salze durch Borax zerlegen, und die Menge der Base mit grofser Sicherheit in ihnen bestimmen (S. 769).

Es ist jedoch hierbei unumgänglich nöthig, das salpetersaure Salz und den Borax in fein gepulvertem Zustande mit einander zu mengen, weil sonst bei der Zersetzung des erstern beim Glühen ein unmäfsiges Aufschäumen und Umherspritzen stattfindet. Es ist ferner anzurathen, das gemengte Pulver vor dem Wägen gelinde, aber anhaltend zu erwärmen, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, welches während des Pulverns aufgenommen sein könnte. — Die Salpetersäure in den Verbindungen mit Silberoxyd kann indessen auf diese Weise nicht gefunden werden, da das Silberoxyd im Salze durch die Einwirkung der Hitze sich zum Theil früher zu metallischem Silber reducirt, ehe der Borax anfängt zu schmelzen und auf das Salz einzuwirken.

Statt des Borax wendet man zweckmäfsiger, besonders zur Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Alkalien, saures chromsaures Kali an, welches von Persoz zuerst hierzu vorgeschlagen ist. Das salpetersaure Alkali wird in einem geräumigen Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und gewogen; nach dem Erkalten legt man auf den Kuchen die etwa zwei- und einhalbfache Menge vorher geschmolzenen sauren chromsauren Kalis, erhitzt sehr gelinde und wägt.

Hierauf fängt man an, den mit einem concaven Deckel gut bedeckten Tiegel schwach zu erhitzen, damit die Zersetzung nicht zu schnell vor sich geht und ein zu starkes Spritzen stattfindet. Wenn man keine Gasentwickelung mehr bemerken kann, steigert man die Temperatur, aber nur bis zur eben sichtbaren Rothglühhitze. Da sich ein Spritzen kaum vollständig vermeiden läfst, so nimmt man den Deckel während des Erhitzens nicht vom Tiegel und erhitzt ihn nach beendeter Zersetzung von oben mit einer Gasflamme, um die daran hängenden Theilchen ebenfalls zum Schmelzen zu bringen. Nachdem der Tiegel sich abgekühlt hat, hebt man den Deckel auf, um Luft eintreten zu lassen, wägt nach dem vollständigen Erkalten und erhitzt von Neuem, wodurch meistens keine weitere Gewichtsabnahme eintritt. — Schwefelsaure Alkalien und Chloralkalien werden durch saures chromsaures Kali nicht zersetzt. Es bildet sich auch kein Chromoxyd, wenn nicht etwa reducirende Gase mit dem schmelzenden Inhalt des Tiegels in Berührung kommen. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Salpetersäure im angewendeten Salze genau an.

Digitized by Google

Statt des sauren chromsauren Kalis kann man zur Untersuchung der salpetersauren Alkalien auch wasserfreie Kieselsäure (S. 639) anwenden, von welcher man etwa vier bis sechs Theile mit einem Theil des salpetersauren Salzes mischt. Das Gemenge wird in einem Platintiegel bis zur eben sichtbaren Rothglühhitze längere Zeit erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt (Reich).

Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des von derselben zu Eisenoxyd oxydirten Eisenoxyduls. — Diese von Pelouze herrührende Methode beruht darauf, dafs Salpetersäure beim Kochen mit überschüssigem Eisenoxydul in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung vollständig zu Stickoxydgas reducirt wird, indem sich die entsprechende Menge Eisenoxyd bildet, welche man aus der Differenz des vor und nach der Zersetzung vorhandenen Eisenoxyduls ermittelt. Ein Atom Salpetersäure oxydirt sechs Atome Eisenoxydul. Weil aber Stickoxydgas durch Sauerstoffgas wieder oxydirt wird, mufs man, um genaue Resultate zu erhalten, die Zersetzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie Fresenius zuerst vorgeschlagen hat, oder besser in einer Atmosphäre von Kohlensäure vornehmen.

In eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt, die man so aufstellt, dafs der Hals etwas aufwärts gerichtet ist, damit die condensirten Flüssigkeiten in den Retorten-Bauch zurückfliefsen können, bringt man eine genaue Menge Klaviersaitendraht (etwa 1,5 Grm.) und darauf 30 bis 40 CC. stärke, rauchende Chlorwasserstoffsäure. Durch den Tubus der Retorte leitet man durch eine Röhre Wasserstoffgas oder besser Kohlensäuregas. Den Hals der Retorte kann man mit einer U-förmigen Röhre verbinden, die etwas Wasser enthält, um ein etwaiges Zuströmen von atmosphärischer Luft zu verhindern; oder man kann an die Mündung des Retortenhalses vermittelst eines Korks eine Glasröhre befestigen, die in eine dünne Spitze ausgezogen ist. Man erwärmt bei gelindem Feuer, bis die völlige Auflösung des Eisens erfolgt ist, und läfst darauf die Lösung erkalten, während das Strömen des Gases nicht unterbrochen wird. Nach dem völligen Erkalten bringt man das zu untersuchende salpetersaure Salz (dessen Gehalt nicht mehr als ungefähr 0,200 Grm. betragen mufs), das in einem kleinen Röhrchen abgewogen worden ist, mit demselben durch den Tubus in den Bauch der Retorte, verschliefst denselben sogleich, erhitzt bis zum Kochen der Flüssigkeit, und fährt damit fort, bis die durch Stickstoffoxyd dunkel gefärbte Flüssigkeit die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Man läfst darauf unter beständigem Durchleiten des Gases vollständig erkalten, verdünnt dann mit vielem Wasser, und bestimmt darauf die Menge des noch als Oxydul vorhandenen Eisens durch eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Digitized by Google

Bei dem Titriren von Eisenoxydul in einer Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung mufs man vor dem Zufliefsenlassen der letzten CC. übermangansauren Kalis einige Minuten warten, bis das entstandene freie Chlor von dem noch vorhandenen Eisenoxydul fortgenommen ist, und erst dann langsam bis zur Rothfärbung zutröpfeln lassen.

Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoffoxyd. — Walter Crum hat, um die Menge der Salpetersäure in deren Salzen zu bestimmen, folgende Methode angegeben: In eine calibrirte Röhre, welche mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt ist, wird eine gewogene Menge des Salzes gebracht, und darauf Wasser, um es aufzulösen; sodann wird ein sehr grofser Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Auf 1 Vol. des Wassers wendet man ungefähr 3 Vol. Schwefelsäure an. Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber beginnt Stickstoffoxydgas sich zu entwickeln, und es soll sich ungefähr nach Verlauf von zwei Stunden ohne Anwendung von äufserer Wärme sämmtliche Salpetersäure in Stickstoffoxydgas verwandeln. Es ist nöthig, von Zeit zu Zeit umzuschütteln, was man durch leichtes horizontales Klopfen an den obern Theil der Röhre bewerkstelligen kann. Wenn das Volumen des Gases sich nicht mehr vermehrt, so wird der Stand der Schwefelsäure, der des Quecksilbers innerhalb und aufserhalb der Röhre, so wie der eines Thermometers und Barometers abgelesen. Die Dampfspannung der nur wenig verdünnten Schwefelsäure wird = 0 gesetzt. Man läfst darauf eine erwärmte concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in der Röhre aufsteigen. Das Gas wird dadurch, wenn genugsam der Lösung angewandt worden ist, absorbirt bis auf eine sehr geringe Menge von Stickstoffgas, das von etwas atmosphärischer Luft herrührt. Man rechnet daher $\frac{1}{4}$ Theil vom Volumen desselben von dem des absorbirten Gases ab

Diese Methode giebt genaue Resultate. Es ist indessen zu bemerken, dafs auch bei kleinen Quantitäten des salpetersauren Salzes (bei etwa 0,4 Grm.) die Zersetzung der Salpetersäure innerhalb 2 Stunden nicht vollendet ist; man braucht längere Zeit dazu, und man thut wohl, das Ganze einige Tage stehen zu lassen.

W. Crum hat auf diese Weise die Salpetersäure nicht nur im salpetersauren Kali bestimmt, sondern auch in der Schiefsbaumwolle. Er hatte sich vorher durch Versuche überzeugt, dafs die Gegenwart von organischen Stoffen die Freiwerdung des Stickstoffoxyds nicht verhindert.

Für pulverförmige Substanzen, die schwer ohne Verlust durch das Quecksilber gebracht werden können, bedient sich Crum sehr kleiner Glasröhren; zweckmäfsiger ist es, sie in Fliefspapier gewickelt in die graduirte Röhre zu bringen. Die Schiefsbaumwolle mufs zwischen

Digitized by Google

den Fingern gedreht werden, ehe sie in die Röhre gebracht wird, um sie so luftfrei wie möglich zu erhalten, wenn man nicht das S. 787 angegebene Verfahren befolgt.

Die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd gelingt nicht durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer. Es kommt auf die Menge und Stärke der Chlorwasserstoffsäure, und auf das stärkere oder schwächere Erhitzen an, ob mehr oder weniger Kupfer aufgelöst wird. Kocht man stark, so kann statt des Stickstoffoxyds etwas salpetrichte Säure entweichen, und es löst sich weniger Kupfer auf; erhitzt man lange bei gelinder Temperatur, so scheint sich etwas Stickstoffoxydulgas zu bilden, und es löst sich mehr Kupfer auf. Letzteres scheint auch statt zu finden, wenn man viel Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Eben so wenig erhält man genügende Resultate, wenn man eine gewogene Menge von reinem Silberblech mit der Lösung des salpetersauren Salzes und mit verdünnter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas erhitzt. Auch bei gelinder Erhitzung, bei welcher die Lösung des Silbers langsam von Statten geht, verflüchtigt sich etwas Salpetersäure.

Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Stickoxydgas und Wiederüberführung desselben in Salpetersäure. — Nach dieser von Schlösing herrührenden Methode kocht man die neutrale oder schwach alkalische Lösung der salpetersauren Verbindung in einem Kolben ohne eingedrückten Boden bis zur vollständigen Austreibung aller Luft. Der Hals des Kolbens ist durch einen Kautschuckstöpsel mit engem Glasrohr verbunden mit einem engen etwa 30 Cm. langem Kautschuckschlauch. Das Ende desselben taucht man in eine saure Lösung von Eisenchlorür (der aus dem Schlauch tretende Wasserdampf wird in der Flüssigkeit vollständig condensirt), entfernt den Brenner, läfst die hinreichende Menge von Eisenchlorür in den Kolben treten, und schliefst den Schlauch durch Zusammendrücken mit den Fingern, während das Ende noch in der Lösung ist. Alsdann bewegt man dasselbe in reinem Wasser einige Male hin und her, taucht es in Chlorwasserstoffsäure, läfst durch wiederholtes Oeffnen und Schliefsen des Schlauchs Säure eintreten, wodurch das im Schlauch befindliche Eisenchlorür vollständig in den Kolben gespült wird, und schliefst den Schlauch durch einen gleich Anfangs übergeschobenen Quetschhahn. Nachdem man nun das Ende des Schlauchs unter eine mit Quecksilber und Kalkmilch gefüllte, in Quecksilber umgekehrte Glasglocke gebracht hat, stellt man den Brenner wieder unter den Kolben, ersetzt den Quetschhahn durch die Finger, und öffnet, sobald sich ein Druck nach aufsen geltend macht. Nach etwa 10 Minuten langem Kochen ist alle Salpetersäure zersetzt

Digitized by Google

und alles Stickoxyd in die Glocke geführt, worauf man den Schlauch aus dem Quecksilber zieht. — Die Glocke, in welcher man das Stickoxyd auffängt, verengt sich oben kegelförmig und endet in eine enge etwa 5 Cm. lange Röhre, die oben an der Spitze capillar ausgezogen und zugeschmolzen ist. Sie mufs etwa das vierfache Volumen des zu entwickelnden Stickoxydgases fassen, und kann aus einer weiten Glasröhre oder einem Retorten-Vorstofs angefertigt werden. Man füllt sie zuerst mit Wasser, dann mit Quecksilber, kehrt sie unter Quecksilber um, und bringt mittelst einer gekrümmten Pipette frisch ausgekochte Kalkmilch oder auch Kalilauge hinein.

Um das Stickoxyd aus der Glocke zu entfernen und wieder in Salpetersäure überzuführen, erhitzt man einen zweiten Kolben, eingerichtet wie der erste, und zu einem Viertel mit reinem Wasser gefüllt, bis die Luft durch die Wasserdämpfe ausgetrieben ist, schiebt das Ende des Schlauchs über die am äufsersten Ende mit einem Diamant geritzte Spitze der Glocke und bricht diese im Schlauch ab. Sobald Wasserdämpfe in die Glocke gelangen, wodurch die in der Röhre hängen gebliebene Kalkmilch herausgetrieben wird, zieht man den Brenner fort, schliefst den Schlauch mit den Fingern und läfst das Stickoxyd vorsichtig übertreten, bis die Kalkmilch nahe an die enge Röhre gelangt. Dann führt man etwa 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke und läfst auch dieses vorsichtig in den Kolben treten. Nun zieht man den Schlauch von der Glocke, bringt ihn mit einem Sauerstoff-Behälter in Verbindung, läfst den Kolben sich mit Sauerstoff füllen und ihn verschlossen etwa 20 Minuten stehen. Die dann in dem Kolben enthaltene verdünnte Salpetersäure wird maafsanalytisch bestimmt. (S. 494 u. S. 777.)

Nach diesem Verfahren kann die Salpetersäure in allen Salzen und — was sehr wichtig ist — auch bei Gegenwart von organischen Substanzen bestimmt werden. Ist das salpetersaure Salz in einer sehr verdünnten Lösung enthalten, so wird diese durch Abdampfen vorher concentrirt.

Um genaue Resultate zu erhalten, ist unbedingt nothwendig, dafs die Kolben dicht schliefsen und dafs alle Luft vorher ausgekocht wird; ferner mufs, damit die Zersetzung der Salpetersäure leicht vor sich geht, hinreichend Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein, und damit das entstandene Stickoxydgas sich durch Kochen vollständig austreiben läfst, darf man den Ueberschufs des Eisenchlorürs nicht gar zu grofs nehmen. Die vollständige Entfernung des Stickoxyds aus der Lösung kann man übrigens dadurch erreichen, dafs man, während der Schlauch noch unter der Glocke ist, diesen mit dem Quetschhahn schliefst und den Brenner fortzieht. Beim vorsichtigen Abkühlen des Kolbens entweicht das Stickoxyd beim Abnehmen des Drucks des Wasserdampfs aus der

Digitized by Google

Lösung, und kann dann durch erneutes Sieden in die Glocke geführt werden.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen durch Messen des Stickstoffgases. — Das hierbei zu befolgende Verfahren ist schon S. 796 beschrieben.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen durch Ermittelung des Sauerstoffgehalts. — Man kann die salpetersauren Salze mit einer gröfseren Menge metallischen Kupfers gemengt in einer Verbrennungsröhre in einem Strom von reiner Kohlensäure glühen, und später die Menge des gebildeten Kupferoxyds bestimmen, wie dies Petersen vorgeschlagen hat.

Dies geschieht am einfachsten dadurch, dafs man in trocknem reinem Wasserstoffgas glüht und das entstehende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auffängt. Wird das in dem salpetersauren Salze enthaltene Oxyd durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt, so mufs man dies bei der Berechnung berücksichtigen.

Bestimmung der Salpetersäure durch Ueberführen derselben in Ammoniak. — Durch Glühen mit Natronkalk wird, auch bei Gegenwart von kohlenstoff- und wasserstoffreichen Substanzen, ein Theil der Salpetersäure nicht in Ammoniak übergeführt, so dafs die dadurch erhaltenen Resultate unzuverlässig sind.

Es gelingt ferner nicht, die Umwandlung vollständig zu bewirken durch metallisches Zink, Eisen oder Aluminium in alkalischer Lösung. wozu von mehreren Seiten specielle Vorschriften gegeben sind. Die Salpetersäure wird zwar vollständig zersetzt, aber nicht aller Stickstoff derselben geht in Ammoniak über. In verdünnter alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wird nur wenig Ammoniak gebildet, mehr bei erhöhter Temperatur und mehr in stärker alkalischer Lösung. Wendet man eine sehr concentrirte Kalilösung an (gleiche Theile Kalihydrat und Wasser), so sinkt die Menge des Ammoniaks, besonders, wenn gleich erwärmt wird.

Will man eine geringere Menge Salpetersäure nach diesem Verfahren annähernd schätzen, so bringt man die ganz concentrirte Lösung in einen Kolben, setzt grobe Zinkfeilspäne in grofsem Ueberschufs hinzu und giefst dann durch den Trichter eine Lösung von 1 Theil Kalihydrat — dasselbe mufs frei sein von Salpetersäure*) — in 3 Theilen Wasser, und zwar auf 0,1 Grm. Salpetersäure etwa 5 Grm. Kalihydrat. Nach Verlauf von zwölf Stunden destillirt man, wie dies später beim Ammoniak angegeben ist.

*) Kalihydrat erhält man dadurch frei von Salpetersäure, dafs man es in einem Silbertiegel erhitzt, so dafs es bei dunkler Rothgluth noch eben flüssig ist, nun wiederholt kleine Stückchen Zucker hineinwirft und dann wieder so lange erhitzt, bis es bei Rothgluth ruhig fliefst. Die braune Färbung der erkalteten Masse rührt von metallischem Silber her.

Digitized by Google

Von Martin ist vorgeschlagen, die Salpetersäure in saurer Lösung durch Zink in Ammoniak überzuführen. Wendet man wenig Schwefelsäure an, so entwickelt sich Stickstoffoxyd, bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure und viel Zink hört dies auf. Aber in keinem Falle, auch wenn man das Entweichen des Stickstoffoxyds verhindert, ist die Umwandlung in Ammoniak vollständig. Es läfst sich ein Fehler von 20 pCt. kaum mit Sicherheit vermeiden.

Pugh reducirt die Salpetersäure zu Ammoniak durch Erhitzen mit einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Zinnchlorür unter Kohlensäure in zugeschmolzenen Röhren bei 170°. Er wendet ein gemessenes Volumen einer titrirten Zinnchlorürlösung an und bestimmt die Menge des vor und nach dem Erhitzen vorhandenen Zinnchlorürs durch Titriren mit saurem chromsaurem Kali. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge der Salpetersäure, 8 Atome Zinnchlorür entsprechenden 1 Atom Salpetersäure. Die Reduction scheint beim Erhitzen von einer Stunde vollständig vor sich zu gehen, wenn die Lösung etwa 4 pCt. Chlorwasserstoffsäure und 8 pCt. überschüssiges krystallisirtes Zinnchlorür enthält. Man kann auch das gebildete Ammoniak nach Zusatz von Kalihydrat abdestilliren, und das wird meistens vorzuziehen sein, besonders wenn die Menge der Salpetersäure gering ist.

Bestimmung der Salpetersäure durch Titriren mit Indigolösung. — Ueber die Entfärbung einer Indigolösung durch Salpetersäure soll hier Folgendes bemerkt werden. Die Entfärbung findet in kurzer Zeit bei geringen Mengen von Salpetersäure nur statt, wenn die Lösung heifs ist, und sehr viel Schwefelsäure enthält. Eine Mischung von 100 CC. Wasser und 50 CC. Schwefelsäure, die 2 Mgrm. Salpetersäure enthält, entfärbt sich auch bei 115° nicht in mehreren Minuten. Enthält diese Mischung mehr als 5 Mgrm. Salpetersäure, so findet bei 115° Entfärbung statt. Nimmt man mehr Schwefelsäure, so verringert sich die Menge Salpetersäure, die zur Einleitung der Zersetzung bei 120° bis 130° erforderlich ist. Ein Gemisch von 50 CC. Wasser und 100. CC. Schwefelsäure entfärbt noch die Indigolösung innerhalb 2 Minuten bei Gegenwart von 0,2 Mgrm. Salpetersäure und bei 120° bis 125° (der Mischungstemperatur). — Bei Anwesenheit auch der geringsten Menge von Chlorwasserstoffsäure findet die Entfärbung bei einem viel geringeren Gehalt an Salpetersäure statt; und die Zersetzung ist schneller beendet wie auch der Endpunkt besser zu erkennen ist bei Anwendung eines Gemisches von 3 Vol. Wasser und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, als bei Anwendung von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure. — Die Menge Indigolösung, welche von einer bestimmten Menge Salpetersäure entfärbt wird, nimmt im Allgemeinen ab mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure, mit der Erhöhung der Temperatur und mit steigender Dauer des Versuchs.

Digitized by Google

Marx hat zur Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern folgendes Verfahren angewandt.

Man läfst zu 50 CC. des Wassers, die nicht mehr als 5 bis 6 Mgrm. Salpetersäure enthalten dürfen, unter Umschütteln 100 CC. reine concentrirte Schwefelsäure fliefsen, und läfst zu dieser Mischung, die dabei eine Temperatur von 120° bis 125° erreicht hat, eine verdünnte Lösung von Indigo in Schwefelsäure (4 CC. entsprechend 1 Mgrm. Salpetersäure) fliefsen, bis die zuerst entstehende bräunlich gelbliche Färbung einen bleibenden Stich ins Graugrüne annimmt. Die Temperatur darf nicht unter 110° sinken.

Die Bestimmung läfst sich schärfer und schneller auf folgende Weise ausführen. Als Indigolösung benutzt man eine Lösung von etwa 0,6 Grm. Indigoblau in 100 CC. concentrirter Schwefelsäure, zu der man 150 CC. Wasser hinzugesetzt hat, welche man in eine lange Hahnbürette füllt, deren Ausflufsspitze so eng ist, dafs bei geöffnetem Hahn und gefüllter Bürette etwa 6 CC. in einer Minute ausfliefsen. In 50 CC. des zu untersuchenden Wassers läfst man 33 CC. reine concentrirte Schwefelsäure fliefsen, erhitzt die Mischung in einem Becherglase unter Umrühren mit einem Thermometer schnell bis 122—125° (bis nahe zum Kochpunkt), läfst nun aus der Bürette Indigolösung zufliefsen, und zwar so schnell als sie zersetzt wird, bis die Lösung einen Stich ins Graugrüne bekommt und dann langsam so lange, bis diese Färbung bleibt. In höchstens 2 Minuten mufs man damit fertig sein. Hat man mehr als 5 CC. verbraucht, so verdünnt man das zu untersuchende Wasser mit einer gemessenen Menge reinen Wassers, so dafs die Mischung etwa 3 CC. verbrauchen wird und titrirt nochmals. Verbraucht man nur etwa 0,2 CC., so nimmt man 150 CC. Wasser. 2 Mgrm. Salpetersäure in 1 Liter lassen sich so noch schätzen. — Organische Substanzen, wenn sie schon längere Zeit in sauerstoffhaltigem Wasser aufgelöst waren (in gutem Brunnenwasser), scheinen von der Salpetersäure bei der Operation nicht angegriffen zu werden.

Zur Titrestellung der Indigolösung benutzt man 50 CC. Wasser, die 6 Mgrm. reines salpetersaures Kali und etwa 10 Mgrm. Kochsalz enthalten. Die Indigolösung wird mit einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser so weit verdünnt, dafs 1 CC. derselben 1 Mgrm. Salpetersäure entspricht.

Ueberführung der salpetersauren Salze in schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen. — Sämmtliche salpetersauren Salze werden durch Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt; sind nur starke Basen vorhanden, so kann die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen vertrieben werden, so dafs neutrale schwefelsaure Salze zurückbleiben.

Durch wiederholtes Eindampfen mit starker Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

werden die salpetersauren Salze vollständig zersetzt, die mit starken Basen hinterlassen nach dem Eintrocknen auf einem Wasserbade neutrale Chlorverbindungen.

Diese Ueberführung in Chloride kann bei festen salpetersauren Salzen mit starken Basen auch durch Erhitzen mit überschüssigem Chlorammonium ausgeführt werden. Hierbei mufs man sich hüten, stärker zu erhitzen als nothwendig ist, um das Chlorammonium zu zersetzen; denn wenn der Rückstand schmilzt, so läfst er sich nicht von Neuem mit Chlorammonium mischen, und ein Wiederholen der Operation ist immer nothwendig. Wenn keine weitere Gewichtsänderung eintritt, so ist alle Salpetersäure vertrieben. — Sind die entstehenden Chloride leicht flüchtig, wie z. B. Chlorantimon oder Chlorquecksilber, so darf die Salpetersäure nicht einmal durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure verjagt werden. Bei Gegenwart von Quecksilber würde dies nur geschehen können, wenn ein Ueberschufs von Chlorkalium oder Chlornatrium vorhanden ist.

Bestimmung des Wassers in salpetersauren Verbindingungen. — Aus einem wasserhaltigen salpetersauren Salze mit starker Base kann das Wasser oft durch Erhitzen bis 100° oder 150° vollständig ausgetrieben werden. Wird aber das Salz hierbei anderweitig zersetzt, so verfährt man auf die S. 843 angegebene Weise.

Trennung der salpetersauren Salze von den Chlormetallen. — Die Trennung vieler salpetersaurer Salze von aufgelösten Chlormetallen kann durch Silberoxyd oder durch kohlensaures oder phosphorsaures Silberoxyd geschehen, wie dies S. 587 angegeben ist.

Bestimmung der salpetrichten Säure. — In einigen Fällen kann man dieselbe ähnlich bestimmen wie die Salpetersäure; man dampft die Lösung nach Zusatz von Baryumsuperoxyd auf einem Wasserbade ein, die salpetrichte Säure bildet salpetersaure Baryterde, das überschüfsige Bariumsuperoxyd geht unter Sauerstoffentwickelung in Baryterdehydrat über und ein vorhandenes Metalloxyd wird abgeschieden. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, leitet Kohlensäure durch, dampft nochmals ein und verfährt auf S. 819 angegebene Weise.

Nach Peligot setzt man zu der stark verdünnten Auflösung, welche die salpetrichte Säure enthält, eine bei 100° getrocknete und gewogene Menge reines Bleisuperoxyd (dasselbe muss vorher mit verdünnter Salpetersäure behandelt sein), macht sie durch verdünnte Salpetersäure schwach sauer und rührt häufig um. Die salpetrichte Säure reducirt das Superoxyd zu Oxyd, welches aufgelöst wird. Das ungelöst zurückgebliebene Superoxyd wird vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge der salpetrichten Säure. Zwei Atome des Superoxyds entsprechen einem Atom salpetrichter Säure.

Digitized by Google

Genauer und bequemer läfst sich die salpetrichte Säure durch übermangansaures Kali bestimmen. Dasselbe oxydirt die salpetrichte Säure in stark verdünnter und mit Schwefelsäure stark angesäuerter Lösung zu Salpetersäure. Diese Oxydation geht aber, besonders zu Ende der Operation, etwas langsam vor sich, lange nicht so schnell als die von Eisenoxydul. Aus diesem Grunde verfährt man besser so, dafs man zu der verdünnten Lösung des salpetrichtsauren Salzes übermangansaures Kali in Ueberschufs, etwa 5 bis 10 CC. zu viel, hinzufliefsen läfst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und etwa 5 bis 10 Minuten wartet. Nun setzt man eine gemessene Menge, etwa 100 CC., einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, entsprechend etwa 10 CC. übermangansauren Kali's, hinzu und titrirt fertig. Nach dem Ablesen läfst man nochmals die gleiche Menge Eisenlösung zufliefsen und titrirt wieder, wodurch man die von der Eisenlösung reducirte Menge des übermangansauren Kali's erfährt. 2 Atome Uebermangansäure entsprechen 5 Atomen salpetrichter Säure.

Die Bestimmung des Stickstoffs in den salpetrichtsauren Salzen läfst sich, nachdem man sie zweckmäfsig mit metallischem Kupfer gemengt hat, auf die S. 790 angegebene Weise ausführen.

Will man in den salpetrichtsauren Salzen die Basen bestimmen, so kann dies auf dieselbe Weise wie bei den salpetersauren Salzen (S. 831) ausgeführt werden.

Bestimmung der niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs. — Man kann dieselben durch Erhitzen mit Metallen zerlegen und das Stickstoffgas messen, oder auch den Sauerstoff durch die Gewichtszunahme des Metalls bestimmen. Zur alleinigen Bestimmung des Stickstoffs verfährt man wie folgt. In ein starkes, am Ende zugeschmolzenes und etwa 10 Cm. davon unter 45° gebogenes Glasrohr, welches mit Quecksilber gefüllt in Quecksilber steht, bringt man aus einer kurzen Mefsröhre ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases, welches vorher getrocknet sein mufs. Dann führt man ein Stück Kalium, welches am Ende eines Eisendrahts befestigt ist, bis in den Kopf des Rohrs, neigt dieses so weit, dafs der Kopf etwas hängt, und erhitzt es allmälig. Unter lebhaftem Erglühen zersetzt das Kalium das Gas und macht den Stickstoff frei. In diesem Moment mufs man das Rohr aber festhalten, weil es sonst weggeschleudert werden könnte. Auch darf das Rohr nur zum Theil mit dem Gas gefüllt sein, weil sonst etwas austreten kann. Nach dem Erkalten läfst man das Gas in die Mefsröhre zurücktreten und mifst wieder.

Um auch den Gehalt an Sauerstoff festzustellen, leitet man das Gas durch eine mit metallischem Kupfer (S. 791) gefüllte gewogene Röhre, welche bis zum Glühen erhitzt wird, nachdem vorher die Luft in derselben durch reine Kohlensäure verdrängt war. Das austretende

Gemenge von Kohlensäure und Stickstoffgas führt man in eine Mefsröhre, die über Quecksilber Kalilauge enthält. (S. 792.) Statt den Sauerstoff durch die Gewichtszunahme des metallischen Kupfers festzustellen, kann man auch das gebildete Kupferoxyd in trockenem Wasserstoffgas glühen und das auftretende Wasser wägen.

Um ein bestimmtes Volumen eines Gases auf diese Weise zu zersetzen, schaltet man vor dem metallischen Kupfer in dem Zuleitungsrohr der Kohlensäure in passender Entfernung von einander zwei T förmige Leitungsröhren ein, deren Mündung nach aufsen mit einem Schlauch, Quetschhahn und Glasrohr versehen ist. Hat man nun ein Gefäfs von bekanntem Inhalt in Form einer Vollpipette, welches an beiden Enden einen Schlauch und einen Quetschhahn trägt, bei bestimmter Temperatur und Druck mit dem Gase gefüllt, so schaltet man dies zwischen den beiden T-Röhren ein und läfst die Kohlensäure durch diese Nebenleitung gehen. Beim Einschalten mufs man darauf achten, dafs keine Luft mit in die Leitung gelangt, was leicht gelingt, da man aus den Glasröhren an den T-Röhren Kohlensäure austreten lassen und dadurch die Luft aus dem Schlauch der Pipette aufserhalb des Quetschhahns verdrängen kann.

Hat man nur eine begrenzte Menge des Gases zur Verfügung, so bringt man diese in eine Mefsröhre mit Capillarrohr und Glashahn (S. 787) und bestimmt Volumen, Temperatur und Druck, nachdem das Gas, wenn nöthig, vorher getrocknet ist. — An einem Glasballon von etwa 300 CC. Inhalt mit zwei gegenüberliegenden Röhren mit guten Glashähnen befestigt man einen engen dickwandigen Kautschuckschlauch (derselbe darf durch den Luftdruck nicht zusammengedrückt werden) von etwa 1 Meter Länge, schiebt in das Ende ein Gasleitungsrohr und befestigt dies, aber nicht luftdicht, in einer Flasche von etwa 500 CC. Inhalt, so dafs es bis auf den Boden derselben führt. Füllt man diese Flasche mit trocknem Quecksilber und stellt sie hoch, so kann man nach einmaligem kräftigem Saugen an der Kugel sich diese mit Quecksilber füllen lassen. Schliefst man nun oben den Hahn und stellt die Flasche niedrig, so leert sich die Kugel. Durch nochmaliges Füllen und Leeren der Kugel erhält man sie luftleer. — Ueber das Ende des Mefsrohrs schiebt man einen Schlauch, füllt ihn mit Quecksilber und schiebt dann das ebenfalls mit Quecksilber gefüllte obere Rohr der Kugel, deren Hähne vorher geschlossen sind, ein. Das überflüssige Quecksilber entweicht zwischen Rohr und Schlauch. Durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne unter Neigung der Mefsröhre, wenn sie lang ist, kann man alles Gas in die Kugel strömen lassen, bis das Quecksilber wieder den Hahn der Kugel füllt, worauf man diesen schliefst. Man zieht nun die Kugel aus dem Schlauch, läfst durch Oeffnen des untern Hahns wieder Quecksilber aus der Flasche in die

Digitized by Google

Kugel treten, bis nahezu Atmosphärendruck vorhanden ist, und verbindet sie mit einem T-Rohr der Leitung. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns läfst man die paar Tropfen Quecksilber aus dem Rohr in die Kugel fallen und führt dann, nachdem die Flasche hochgestellt ist, das Gas allmälig in die Leitung, bis das Quecksilber nahe an die Abzweigung gelangt ist. — Soweit es die vorzunehmende Operation gestattet, läfst man durch Hochstellen der Flasche das Quecksilber in dem gröfsten Theil des Schlauchs unter einem kleinen Ueberdruck stehen.

Die flüssigen Oxyde des Stickstoffs (Salpetersäure, Untersalpetersäure u. s. w.) werden in einer kleinen Uförmigen Röhre, deren beide Enden zu feinen Spitzen ausgezogen sind, abgewogen. Die eine Spitze schiebt man durch einen durchbohrten Stöpsel in das mit metallischem Kupfer und Kohlensäure gefüllte Rohr und bricht, wenn das Kupfer glüht, die lange Spitze innerhalb des Rohrs ab, indem man sie gegen die Wand drückt. Die stickstoffhaltige Säure fängt sogleich an, sich allmälig zu verflüchtigen; um die letzten Antheile aus dem Röhrchen zu entfernen, verbindet man das andere Ende mit einem Kohlensäure-Apparat, bricht die Spitze in dem Schlauch ab und leitet Kohlensäure durch.

LXII. Wasserstoff.

Bestimmung des freien Wasserstoffs in Gasen. — Dieselbe wird auf eine ähnliche Weise ausgeführt, wie die des Wasserstoffs in gasförmigen Kohlenwasserstoffen, welche weiter unten beschrieben ist.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dafs die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit ist. Sie geschieht auf verschiedene Weisen, die sich nach der Natur der Körper richten, mit denen das Wasser verbunden ist.

Fast jeder pulverförmige Körper, auch wenn er vollkommen in Wasser unlöslich ist, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Das genaue Wägen pulverförmiger Niederschläge nach dem Glühen ist daher mit einer kleinen Unsicherheit verknüpft. Einige pulverförmige Substanzen, wie Kieselsäure, Kupferoxyd, auch schwefelsaure Baryterde u. s. w. ziehen leichter und schneller Feuchtigkeit als andere an, besonders wenn sie zuvor nicht sehr stark geglüht worden sind. Um einen Körper, so gut wie möglich von dieser Feuchtigkeit befreit, nach dem Glühen abzuwägen, wird er in

Digitized by Google

einem Platintiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt, worauf man den noch ganz heifsen Tiegel auf einen Triangel setzt, der in einem niedrigen cylindrischen Glasgefäfse mit breitem abgeschliffenen Rande über concentrirter Schwefelsäure steht, und dann das Gefäfs mit einer matt geschliffenen Glasplatte bedeckt. Nach dem vollständigen Erkalten wird der Tiegel gewogen.

Nur solche Körper, welche in Wasser unlöslich sind und von demselben nicht besetzt werden, ziehen im pulverförmigen Zustand durch Liegen an der Luft keine Feuchtigkeit an und vermehren ihr Gewicht nicht. Von solcher Art sind z. B. die Harze. Niederschläge, welche geschmolzen worden sind, wie z. B. Chlorsilber, ziehen nach dem Schmelzen keine Feuchtigkeit an.

Ist das Wasser als Wasserdampf mit andern Gasen gemengt, wie z. B. in der atmosphärischen Luft, so kann man die Menge desselben dadurch bestimmen, dafs man ein bestimmtes Volumen des Gases durch einen gewogenen Apparat leitet, der concentrirte Schwefelsäure enthält. (S. 776.) Chlorcalcium absorbirt den Wasserdampf nicht so vollständig, dafs man es für diesen Zweck anwenden könnte. Statt der concentrirten Schwefelsäure kann man auch wasserfreie Phosphorsäure nehmen. — In Gasen, die sich in einer Mefsröhre über Quecksilber befinden, kann der Wasserdampf durch Einführen einer Chlorcalciumkugel bestimmt werden. — Der Wasserdampf in der Luft kann schnell und genau auf eine ähnliche Weise bestimmt werden, wie die Kohlensäure im Leuchtgas. An einem Ballon von etwa 400 CC. Inhalt sind angesetzt einander gegenüber zwei mit Glashähnen versehene Röhren, und auf einem durch diese Röhren gelegten Kreise, etwa 20° von der einen Röhre entfernt, ein nach dem Mittelpunkt der Kugel gerichteter Tubus und in einer weitern Entfernung von 20° ein zweiter Tubus, der dem erstern parallel ist. In den ersten Tubus ist eine Hahnbürette, die in $\frac{1}{50}$ CC. getheilt und unterhalb des Hahns sehr enge ist, eingeschliffen, in den zweiten ein offenes Manometer mit etwa 10 Cm. langen und genau gleich weiten (3^{mm}) Schenkeln. Der Bürette gegenüber ist unten am Ballon ein Haken befestigt, um ihn durch ein angehängtes Gewicht unter Wasser halten zu können.

In das Manometer bringt man eine passende Menge eines möglichst leicht flüssigen, nicht flüchtigen und nicht trocknenden Oeles. Die Bürette wird bei geschlossenem Hahn mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, aber nicht über die Theilung hinaus. Nachdem diese beiden Theile in den trocknen Ballon eingesetzt sind, und letzterer mit der zu untersuchenden Luft bei geringem Ueberdruck oder etwas niedrigerer Temperatur gefüllt ist, senkt man ihn mit geschlossenen Hähnen in ein grofses mit Wasser von der Zimmertemperatur gefülltes Gefäfs, so dafs die Kugel eben unter Wasser ist. Durch vorüber-

gehendes Oeffnen des obern Hahns beseitigt man die Druckdifferenz, bis nach kurzer Zeit der Stand der Flüssigkeit in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch und auch beim Oeffnen des Hahns constant ist. Darauf läfst man concentrirte Schwefelsäure zufliefsen, bis nach einiger Zeit das Manometer wieder denselben Druck anzeigt. Bezeichnet man den Inhalt des Ballons mit V, das Volumen der zugesetzten Schwefelsäure mit v, den Barometerstand, den Partialdruck des Wasserdampfs in dem Ballon und die Temperatur zu Anfang des Versuchs der Reihe nach mit P, p und t, dieselben Gröfsen zu Ende des Versuchs mit P_1, p_1 und t_1, so ist:

$$p - p_1 = \frac{v}{V}(P_1 - p_1) + \frac{\alpha(t_1 - t)}{1 + \alpha t}(P - p) - (P_1 - P).$$

Ist p_1 bekannt, so läfst sich hiernach p berechnen, und umgekehrt. Im vorliegenden Fall ist $p_1 = o$ zu setzen.

Die Bestimmung des Wassers in festen Körpern wird dadurch ausgeführt, dafs man das Wasser verflüchtigt, indem man sie für sich oder mit andern Substanzen gemengt einer mehr oder minder hohen Temperatur in gewöhnlicher Luft oder in getrockneten oder verdünnten Gasen aussetzt. Entweicht hierbei nur Wasser, so kann dasselbe durch den Gewichtsverlust bestimmt werdeu, findet aber gleichzeitig eine Abgabe oder Aufnahme eines andern Körpers statt, so wird das entweichende Wasser in einem gewogenen Apparate aufgefangen. Wo es von Wichtigkeit ist, letztere Methode anzuwenden, da ist dies bei der quantitativen Bestimmung der andern Bestandtheile der Subtanz im Vorhergehenden angegeben.

Die Höhe der Temperatur, der man die wasserhaltigen Körper aussetzt, um das Wasser auszutreiben, richtet sich nach den anderen Bestandtheilen. Manchmal wird eine Substanz schon durch eine geringe Hitze wesentlich in ihrer Zusammensetzung verändert, oft entweichen bei erhöhter Temperatur neben dem Wasser noch andere flüchtige Bestandtheile, oft auch wird während des Erhitzens Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, oft indessen kann der Körper hohen Temperaturen ausgesetzt und geglüht werden, ohne eine andere Veränderung, als die, Wasser zu verlieren, zu erleiden.

Wenn die Substanzen bestimmten, nicht sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen, so bedient man sich, wenn Leuchtgas zum Erhitzen benutzt werden soll, eines kupfernen Luftbades, unter Anwendung des Regulators von Kemp, so wie er von Bunsen verbessert worden ist. Durch den Regulator werden die Temperaturschwankungen, die durch die Aenderung des Gasdrucks herbeigeführt werden würden, so weit verringert, dafs man, wenn der Brenner, welcher angewandt wird, vor Luftzug geschützt ist, Temperaturen von 40° bis 250° und selbst noch darüber bis auf 2° bis 5°

Digitized by Google

constant erhalten kann. Wendet man ein Luftbad ohne Regulator an, oder erhitzt man dasselbe durch eine Spiritusflamme, so mufs man häufiger nachsehen und die Flamme reguliren.

Das Luftbad kann aus einem viereckigen Kasten aus Kupferblech, 20 Cm. lang, 15 Cm. tief und 15 Cm. hoch, bestehen, der an einer vor Zug geschützten Stelle an der Wand aufgehängt ist. Oben in in der Mitte hat derselbe einen Tubus zum Einführen eines Thermometers, seitlich oben und gegenüber seitlich unten zwei kleine Löcher, um Zug herzustellen, von denen das untere durch einen Schieber zu verkleinern und zu schliefsen ist. Die vordere Fläche wird zum gröfsten Theil von einer Thür gebildet, die sich um eine vertikale Axe dreht. Durch vier Kupferstreifen ist 20 Cm. vom Boden des Kastens entfernt eine horizontale Platte als Träger für den Brenner mit dem Kasten verbunden. Soll ein Regulator eingeschaltet werden, so wird für denselben hinten in der obern Wand ein zweiter Tubus nach innen angebracht. Die zu erhitzenden Gefäfse werden auf Drathdreifüfse gestellt, so dafs sie sich in der halben Höhe des Kastens neben der Thermometerkugel befinden. Man thut gut, den Brenner etwas seitlich zu schieben, und über die von der Flamme getroffene Stelle des Bodens inwendig eine kleine Kupferscheibe mit etwa 10^{mm} hohen Füfsen zu stellen.

Um eine constante Temperatur nahe der des kochenden Wassers herzustellen, kann man sich eines ähnlichen Kastens mit doppelten Wänden bedienen, deren Zwischenraum mit Wasser angefüllt ist.

Sind die in dem Luftbad getrockneten Substanzen sehr hygroskopisch, wie z. B. Filtrirpapier, so müssen sie vor dem Zutritt der Feuchtigkeit der Luft vollständig geschützt, gewogen werden. Man kann das dadurch bequem erreichen, dafs man die Substanz zwischen zwei aufeinander passenden Uhrgläsern mit eben geschliffenem Rande, die durch eine Klemme zusammengehalten werden, wägt. Sind die Gläser gut geschliffen, so zieht ein zwischen denselben befindliches Filter während einer Stunde nur eine kaum merkliche Menge Wasser aus der Zimmerluft an. Man kann das eine Uhrglas mit der Substanz in das Luftbad bringen, und später nach hinreichendem Trocknen schnell herausnehmen und augenblicklich mit dem zweiten Uhrglas bedecken. Ein Filter ist bei 100° in etwa 3 Stunden getrocknet. (Vergl. S. 454.) — Statt der Uhrgläser mit der Klemme kann man sich in manchen Fällen auch der untern Hälften zweier abgesprengter Reagensgläser bedienen, die genau in einander passen.

In den Fällen, wenn die unorganische Substanz einer hohen Temperatur ausgesetzt und geglüht werden kann, ohne eine andere Veränderung als die, Wasser zu verlieren, zu erleiden, wird eine gewogene Menge derselben in einem kleinen Platintiegel über der Lampe geglüht.

Digitized by Google

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt zu diesem Zweck den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam, und gewöhnlich mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Spritzen kein Verlust verursacht werde. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, so mufs das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht ins Schmelzen kommt. Man kann dazu ein Wasserbad anwenden, oder das oben beschriebene Luftbad. Wenn das Salz auf diese Weise den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat, erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich und wägt den Tiegel.

Solche Salze, welche durch die Einwirkung einer höheren Temperatur zu einer sehr zähen Masse schmelzen, blähen sich sehr auf, wenn man sie im Platintiegel einer höheren Temperatur aussetzt, um das Krystallwasser aus ihnen auszutreiben. Beim unvorsichtigen Erhitzen steigt die Masse aus dem Tiegel, selbst wenn derselbe sehr geräumig ist, und hebt den auf den Tiegel gelegten Deckel auf. In solchen Fällen kann man sich häufig dadurch helfen, dafs man den Tiegel von einer Seite oder von oben erhitzt. (S. 722.)

Die Salze enthalten oft auf verschiedene Weise gebundenes Wasser. Ein Theil desselben verflüchtigt sich bei niedrigerer, ein anderer erst bei höherer Temperatur, und das bei verschiedenen Temperaturen verflüchtigte Wasser wird von dem Salz an feuchter Luft ganz, theilweise, oder gar nicht wieder aufgenommen, wie dies z. B. bei einigen Zeolithen der Fall ist (Rammelsberg). Solche Salze setzt man einer stufenweise gesteigerten Temperatur jedesmal so lange aus, bis das Gewicht constant ist, und setzt sie jedesmal so lange über Wasser, als das Gewicht noch zunimmt. Die Wahl der Temperaturen hängt von der Eigenschaft des zu untersuchenden Salzes ab, meistens giebt dazu schon das verschiedene Auftreten von Wasser, wenn man eine besondere Portion des Salzes in einer längern Glasröhre verschiedenen Temperaturen aussetzt, Anhaltspunkte.

Wird das trockene Salz in einem Platintiegel durch die Hitze einer guten Gaslampe oder Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht zersetzt, so glüht man es über der Lampe in einem solchen Tiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu einem schwachen Rothglühen gesteigert werden.

Digitized by Google

Besser ist es, in solchen Fällen den Tiegel nicht direct durch die Flamme zu erhitzen, weil dann die Temperatur an den Wänden immer höher ist, als in der Mitte. Man führt das Erhitzen auf die S. 761 angegebene Weise aus, so dafs der gröfsere Platintiegel das Luftbad bildet.

Nur wenige Oxyde haben eine so grofse Verwandtschaft zum Wasser, dafs sie dasselbe auch bei den höchsten Temperaturen nicht verlieren und sich gemeinschaftlich mit dem Wasser verflüchtigen, wie z. B. die Hydrate der Alkalien. In diesen kann das Wasser, das in ihnen gleichsam als Säure enthalten ist, nur ausgetrieben werden, wenn sie mit einer stärkeren Säure verbunden werden. Einige andere Oxyde, wie die Hydrate der Baryterde und der Strontianerde, verlieren das Wasser erst bei einer Weifsglühhitze. Auch mehrere andere Oxyde, wie Thonerde, müssen vor dem Wägen sehr stark geglüht werden. Dafs einige Silicate bei sehr hohen Temperaturen Wasser zurückhalten, ist S. 672 ausführlich erörtert worden.

Wenn die zu untersuchenden Salze beim Glühen in einem bedeckten Tiegel aus der Luft Sauerstoff aufnehmen, wie z. B. Eisenoxydulsalze, oder Kohlensäure, wie mehrere basische Salze, so kann man das Erhitzen in einer kleinen Retorte vornehmen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dafs dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es mufs aber eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase hierzu genommen werden, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze sich erweicht. Wenn das Kölbchen gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt man von Neuem das Gewicht des Kölbchens, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen bis anderthalb Cm. von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Lampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem erkalteten Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Lampe zugeschmolzen, wobei jedoch vom Glase nichts verloren gehen darf. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten, bricht dann die Spitze sorgfältig ab und wägt die Retorte mit

Digitized by Google

der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft verdünnt, und man würde, wenn die Spitze nicht abgeschnitten wird, einen gröfseren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröfseren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Wenn die zu untersuchenden Salze beim Erhitzen saures Wasser abgeben, wenn sie also mit dem Wasser auch einen Theil oder die ganze Menge ihrer Säure verlieren, wie viele Salze mit schwächern Basen und manche Fluorverbindungen, so mischt man eine abgewogene Menge des gepulverten Salzes mit der etwa vier- bis sechsfachen Menge von frisch erhitztem Bleioxyd, bedeckt das Gemisch noch mit einer Schicht von reinem Bleioxyd und erhitzt nun allmälig, bis zuletzt das Bleioxyd beinahe schmilzt. Es entweicht dann Wasser, welches nicht sauer reagirt, dessen Menge man durch den Gewichtsverlust feststellen kann. Salpetersaure Salze können indefs auf diese Weise nicht untersucht werden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel, besser jedoch in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil Bleioxyd leicht Sauerstoff aufnehmen kann. Das anzuwendende Bleioxyd mufs vorher längere Zeit gelinde erhitzt werden, es ist dann rein gelb und ist frei von Wasser, von Kohlensäure und von überschüssigem Sauerstoff.

Viele Substanzen, wie z. B. manche Salze organischer Säuren, oder Schiefspulver, dürfen nicht stark erhitzt werden, um das Wasser zu verflüchtigen. Um dies bei einer niedrigeren Temperatur zu erreichen, nimmt man das Erwärmen in einem luftverdünnten Raume vor. Zweckmäfsig führt man dies auf folgende Weise aus. Man bringt die Substanz in einen kleinen gewogenen Kolben und pafst in den Hals desselben vermittelst eines kleinen Kautschuckstöpsels oder eines Stückchens Schlauch ein mit frischem Chlorcalcium oder mit durch concentrirte Schwefelsäure benetzten Bimstein gefülltes Rohr ein, dessen anderes Ende nur eine ganz feine capillare Oeffnung hat. Zwischem diesem Ende und einer Luftpumpe schaltet man als Ventil und Druckmesser eine kleine starke, etwas Quecksilber enthaltende Flasche ein, durch deren doppelt durchbohrten Stöpsel ein Glasrohr mit einem Baumwollpfropfen eben hineinragt und ein zweites, ein enges, etwa 800^{mm} langes Barometerrohr, bis wenig unter die Oberfläche des Quecksilbers hineinführt. Nachdem die Luft, so weit es die

Digitized by Google

Pumpe erlaubt, aus dem Apparat entfernt ist, nimmt man die Pumpe ab und erwärmt den Kolben in einem Wasserbad oder Luftbad, so weit es die Substanz zuläfst. Das Erwärmen mufs sehr allmälig geschehen. Schliefst der Apparat dicht und werden beim Erwärmen aus der Substanz keine Gase entwickelt, so behält das Quecksilber einen festen Stand. Hält man das Trocknen für beendet, so nimmt man die Quecksilberflasche ab, wodurch sich der Kolben mit trockner Luft füllt, und zwar wegen der capillaren Oeffnung nur langsam. — Man kann hierbei übrigens auch das Wasser durch die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre bestimmen, wenn man hinter derselben noch eine zweite Chlorcalciumröhre mit capillarer Oeffnung einschaltet.

Läfst sich nach einem der angegebenen Verfahren aus einer Substanz nicht reines Wasser verflüchtigen, oder will man, falls das auch der Fall ist, das Wasser direct wägen oder auch untersuchen, so kann man meistens auf folgende Weise verfahren. Ein etwa 40 Cm. langes und 18^{mm} weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase verbindet man mittelst eines durchbohrten Kautschuckstöpels mit einem Gasometer oder einem andern Apparat, so dafs man trocknes Gas durch die Röhre leiten kann, und legt sie in einen Gasofen, oder stellt sie fast horizontal, das hintere Ende etwas tiefer, so auf, dafs man sie durch Hin- und Herfahren mit einem Brenner erhitzen kann. Meistens ist zum Durchleiten Luft anzuwenden, in einigen Fällen mufs man Kohlensäure oder Wasserstoffgas nehmen. Zum vorherigen Trocknen der Gase benutzt man im Allgemeinen dieselbe Substanz, welche man anwenden will, um das entweichende Wasser aufzufangen (Fresenius), wasserfreies Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure (S. 774). Während nun das trockene Gas durch die Röhre strömt, die man hinten lose verstopft, erwärmt man dieselbe, um sie vollständig zu trocknen, läfst sie erkalten und schiebt dann, während das Gas langsam durchströmt, von hinten ein Schiff mit der gewogenen Substanz ein bis in die Mitte der Röhre, worauf man dieselbe sofort mit einem durchbohrten Kautschuckstöpsel verschliefst, in welchen der gewogene Absorptionsapparat eingepafst ist. Der Stöpsel darf nicht zu stark konisch sein, er mufs an der vordern Fläche sich ganz dicht an das Glas anlegen, weil sich sonst Wasser zwischen Stöpsel und Glas einzieht. Dann mufs die Glasröhre des Absorptionsapparats wenigstens 2 Cm. durch den Stöpsel hindurchragen, damit sich keine Wassertropfen dauernd in dem äufsersten Ende der Röhre ansammeln können, die leicht beim spätern Herausziehen des Apparats herausfallen würden. Zum Absorbiren benutzt man meistens ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr, wie bei der Analyse der organischen Substanzen, welches am vordern Ende eine leere Ku-

Digitized by Google

gel hat, in der sich das meiste Wasser condensirt, so dafs man dieses nach dem Wägen wieder herausbringen und auch untersuchen kann.

Man erhitzt nun die Substanz allmälig und sorgt durch gelindes Erwärmen der Röhre dafür, dafs das Wasser, welches sich zu Anfang besonders in der Nähe des hintern Stöpsels und auf der äufsern Oberfläche des durchragenden Chlorcalciumrohrs condensirt, vor und nach wieder verdampft und durch den Gasstrom in das Chlorcalciumrohr geführt wird. Man darf ja nicht das äufserte Ende so stark erhitzen, dafs der Stöpsel angegriffen wird. Läfst man die hintere Hälfte des wieder trocken gewordenen Rohrs vollständig erkalten, so kann man sehen, ob bei der Temperatur, welcher die Substanz ausgesetzt ist, sich noch merkliche Mengen Wasser verflüchtigen. Zeigt sich, auch wenn man eine kleine Strecke des Rohrs äufserlich abkühlt, kein Anflug von Wasser mehr, so läfst man erkalten, nimmt das Chlorcalciumrohr heraus, verschliefst es und wägt (S. 776). Durch Bestimmung des Gewichts des Schiffs kann man auch die Gewichtsänderung der Substanz erfahren. Bei der ganzen Operation darf man das Gas nicht schnell und auch nicht zu grofse Mengen desselben durchleiten, weil sonst eine merkliche Menge Wasserdampf verloren geht.

Hat man nicht atmosphärische Luft übergeleitet, sondern Kohlensäure, oder Wasserstoff, oder ein anderes Gas, so mufs man erstens nach dem Einschieben des Schiffs noch eine kurze Zeit mit dem Erhitzen warten, und dann bei Ende des Versuchs nach dem Erkalten das in der Chlorcalciumröhre enthaltene Gas durch Durchleiten von trockner Luft verdrängen.

Man kann auf diese oder ähnliche Weise die zu untersuchenden Substanzen einer mehr oder minder hohen Temperatur aussetzen; ist eine sehr starke Hitze erforderlich, so wählt man ein Porcellanrohr (S. 672). Entweichende Kohlensäure kann mit dem Wasser zugleich bestimmt werden Will man eine grofse Menge Substanz anwenden, so kann man statt des Schiffs ein längeres Glasrohr einführen, oder die Substanz direct in das Rohr füllen. In letzterem Falle kann man zweckmäfsig eine Kugelröhre nehmen.

Entweicht aus der Substanz beim Erhitzen saures Wasser, so leitet man die Wasserdämpfe über eine vorher ausgeglühte mäfsig erhitzte Schicht von kohlensaurem Natron, oder mengt die Substanz vorher mit Bleioxyd (S. 841) oder kohlensaurer Kalkerde.

Soll das Wasser in solchen salpetersauren Salzen bestimmt werden, die sich bei der anzuwendenden Temperatur zersetzen, so mengt man das Salz mit metallischem Kupfer, legt noch eine Schicht metallisches Kupfer vor, leitet Kohlensäure durch und erhitzt dann das Ge-

Digitized by Google

misch, während das Kupfer schon glüht, wie es bei der Bestimmung des Stickstoffs (S. 790) beschrieben ist.

Nach einer der beschriebenen Methoden läfst sich meistens das in einem Salze enthaltene Wasser genau bestimmen. Dieses Wasser ist häufig aber zu einem kleinen Theil nicht chemisch gebundenes Wasser.

Alle Salze, wenn sie aus wässerigen Auflösungen krystallisirt sind, enthalten noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröfser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröfser oder kleiner sind. Es rührt dies Wasser von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei grofsen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den gröfsten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert und bei gewöhnicher oder bei einer Temperatur von 30° bis 40° auf Fliefspapier liegen läfst oder zwischen Fliefspapier presst. Sind indessen die Salze zum Verwittern geneigt, wie viele Natronsalze, so mufs man sie gleich, wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz zum Zerfliefsen geneigt, so mufs man es auf die Weise trocknen, dafs man es zwischen vieles Fliefspapier legt und unter einer Presse presst. Das Fliefspapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; auf diese Weise entfernt man sehr vollkommen das anhängende Wasser, wenn das Salz nicht grofse Krystalle, sondern nur ein krystallinisches Mehl bildet. Nach dieser Operation wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an. In einigen Fällen kann man das Salz auch vorher über Schwefelsäure oder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknen. Wenn die Substanz sehr hygroskopisch ist, so kann man das vorherige Trocknen in der Röhre vornehmen, in welcher die Substanz später stärker erhitzt wird zur Austreibung des zu bestimmenden Wassers.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wässerigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, nach dem Pulvern durch Glühen von dem Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so mufs man sie nach dem Pulvern nur mäfsig erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle grofs sind, so dafs dadurch ein grofser Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tiegel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei weitem weniger heftig, wenn man

Digitized by Google

das Salz vor dem Erbitzen so fein als möglich zerreibt und es in diesem Zustande mäfsig erhitzt.

Einige wenige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlossene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind aber nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten oder deren Wasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. die unterphosphorichtsaure Kalkerde.

Die Bestimmung des Wassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Hierzu lassen sich keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden mufs, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Meistens jedoch läfst sich der Wasserstoff auf ähnliche Weise wie in organischen Substanzen bestimmen.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber häufig so fest verbunden, wie bei einigen starken Basen, S. 840, dafs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. In diesen wasserhaltigen Säuren vertritt das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man bestimmt in einem solchen Falle in einer gewogenen Menge der Substanz die darin enthaltene Säure nach früher angegebenen Methoden, und erfährt so die Menge des Wassers aus dem Verlust. Häufig kann man die Bestimmung der Säure durch Eindampfen der Lösung mit Bleioxyd ausführen (S. 387).

In manchen wasserhaltigen Säuren von festem Aggregatzustande kann man das Wasser bestimmen, indem man sie mit Bleioxyd gemengt in einer kleinen Retorte oder in einer Glasröhre erhitzt, wie es S. 841 u. 843 angegeben ist.

Analyse der Brunnen- und Flufswasser. — Abgesehen von solchen Bestandtheilen, welche durch Concentration grofser Wassermengen darin aufgefunden werden können, enthalten diese Wasser aufgelöst: Kalkerde, Natron, Magnesia, Kali, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure und (bei Brunnenwasser) Salpetersäure, geringe Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, Spuren von Ammoniak und salpetrichter Säure, organische Substanzen, und als Gase Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff.

Digitized by Google

Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile und des Glühverlusts. — Man dampft in einer leichten nicht zu kleinen Platinschale mit einem gut schliefsenden Deckel eine gemessene Menge des Wassers auf einem Wasserbade bis zur Trocknifs ab, etwa 0,5 bis 2 Liter, so dafs der Rückstand 0,3 bis 2 Grm. beträgt. Nur in seltenen Fällen wird man das Wasser erst in einer gröfseren Schale concentriren können, meistens setzen sich schon hierbei an den Wänden feste Substanzen ab, die sich dann nicht vollständig in ein kleineres Gefäfs übertransportiren lassen. Der Rückstand wird längere Zeit bei 125° getrocknet, bis das Gewicht constant ist. Es kann vorkommen, dafs derselbe in der bedeckten Schale beim Wägen fortwährend an Gewicht zunimmt, es rührt das von Chlorcalcium her. Man übergiefst ihn dann mit etwas destillirtem Wasser, setzt eine gewogene Menge reines kohlensaures Natron hinzu, dampft ein und trocknet wieder.

Man erhitzt die Schale nun allmälig bis zum dunkelsten Glühen, wobei man die statttfindenden Erscheinungen beobachtet, läfst nach einiger Zeit erkalten, zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, trocknet auf dem Wasserbade und verbrennt nun die verkohlten organischen Substanzen vollständig durch stärkeres Glühen. Zum Ersatz der Kohlensäure übergiefst man den Rückstand mit Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, rührt häufig um, dampft nach längerer Zeit (12—24 Stunden) vorsichtig ab, zuletzt unter Zusatz des vorher zum Ausziehen verwendeten Wassers, und trocknet wieder bei 125°. Sollten sich bei diesem Eindampfen anfangs keine Bläschen von Kohlensäure entwickeln, so wiederholt man das Behandeln mit Kohlensäure-Wasser. Der Gewichtsverlust rührt her von der Entfernung der organischen Substanzen und der mehr oder minder vollständigen Ersetzung der Salpetersäure durch Kohlensäure oder salpetrichte Säure. Die Menge des etwa zugesetzten kohlensauren Natrons wird einfach abgezogen. — Meistens besteht dieser Rückstand aus Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und Kali, schwefelsaurer Kalkerde, kohlensaurer Kalkerde und Magnesia, nebst etwas Kieselsäure und Thonerde.

Den Rückstand übergiefst man mit Wasser, macht durch Chlorwasserstoffsäure sauer, scheidet durch Eintrocknen die Kieselsäure ab, erwärmt mit etwas Chlorwasserstoffsäure und filtrirt, nachdem man so viel Wasser zugesetzt hat, dafs alle schwefelsaure Kalkerde sich auflöst. Wenn ein Brunnenwasser viel Salpetersäure enthält, so nimmt man das erste Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in einer Porcellanschale vor. Die Lösung giebt durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fast immer eine geringe Trübung von Thonerde oder Eisenoxyd. Nachdem darauf die Kalkerde durch Oxalsäure ausgefällt ist,

Digitized by Google

dampft man das Filtrat ein, entfernt die Ammoniaksalze und scheidet die Magnesia durch kohlensaures Ammoniak ab. Zu der durch vorsichtiges (S. 47) Eindampfen von dem kohlensauren Ammoniak befreiten und bis auf ein kleines Volumen eingeengten Lösung setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure, hinreichend um die Alkalien in Schwefelsäuresalze überzuführen, wägt die schwefelsauren Alkalien und bestimmt dann das Kali, wie es in den Zusätzen angegeben ist.

Das Chlor und die Schwefelsäure bestimmt man in besondern Portionen (0,2 bis 1 Liter) des Wassers. Die Niederschläge läfst man längere Zeit sich absetzen (das Chlorsilber vor Licht geschützt), bevor man filtrirt.

Zur Bestimmung der Salpetersäure dampft man eine hinreichende Menge des Wassers ein, zieht den Rückstand mit wenigem Wasser aus und bestimmt die Salpetersäure nach der Methode von Schlösing (S. 827) oder nach der von Pugh (S. 830). — Annähernd kann die Salpetersäure in Brunnenwasser durch Indigo gefunden werden (S. 830).

Um die äufserst geringen Mengen von Ammoniak zu bestimmen, benutzt man die Färbung, welche in einer Lösung von Kalium-Quecksilberjodid in Kalihydrat durch Ammoniak hervorgebracht wird (Miller). Trommsdorf empfiehlt hierzu das folgende Verfahren, welches in einigen Punkten von dem von Frankland vorgeschlagenen abweicht.

Die Quecksilberjodidlösung wird auf die von Hadow angegebene Weise hergestellt. Man löst 50 Grm. Jodkalium in 50 CC. heifsem Wasser*) und setzt von einer heifsen concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid so lange hinzu, bis der sich bildende rothe Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen. Es sind hierzu 20—25 Grm. Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Filtriren setzt man etwa 150 Grm. Kalihydrat in concentrirter Lösung hinzu, verdünnt bis zum Liter, läfst noch eine kleine Menge (5 CC.) der Quecksilberchloridlösung zufliefsen, absetzen und verwahrt die Lösung in verschlossenen Flaschen.

Das auf Ammoniak zu untersuchende Wasser mufs klar sein und darf durch Kalihydrat nicht getrübt werden. Man erreicht dies dadurch, dafs man 150 CC. desselben in einer Flasche mit 1 CC. einer Lösung von 1 Theil krystallisirten kohlensauren Natrons in 2 Theilen Wasser und mit $\frac{1}{2}$ CC. einer Lösung von Kalihydrat in der doppelten Menge Wasser kräftig schüttelt und absetzen läfst. Ist nach mehrstündigem

*) Ammoniakfreies Wasser erhält man dadurch, dafs man etwa 10 Liter destillirtes Wasser mit 100 Grm. Kalihydrat und 20 Grm. übermangansaurem Kali in einer Retorte mit aufgerichtetem Hals 1 Stunde lang in gelindem Sieden erhält, dann in eine übergeschobene Vorlage destillirt, das erste übergangene Liter ausgiefst und weiter destillirt.

Digitized by Google

Stehen die Flüssigkeit nicht vollständig klar, so wird sie durch ein kurz vorher mit reinem Wasser ausgewaschenes Filter filtrirt.

Man vermischt nun 100 CC. dieses Wassers in einem etwa 25^{mm} weitem Reagensglase mit 1 CC. der Quecksilberlösung; entsteht hierdurch eine nicht blofs gelbe, sondern rothe Färbung, so fügt man noch 1 CC. hinzu. In ein zweites gleich weites Reagensglas bringt man 100 CC. Wasser, welches frei ist von Ammoniak, setzt 1 CC. Chlorammoniumlösung, enthaltend 0,01 Mgrm. Ammoniak, hinzu, schüttelt um, läfst 1 CC. der Quecksilberjodid zufliefsen, mischt wieder und vergleicht nun nach einigen Minuten die Färbung. Dies geschieht am Besten so, dafs man die Gläser über weifsem Papier in der Nähe des Fensters aufstellt und von oben schräg auf die Flüssigkeit sieht. Die beiden Lösungen müssen gleiche Temperatur haben, weil diese von Einflufs auf die Färbung ist. Sind die Färbungen nicht gleich, so bereitet man eine neue Lösung mit mehr oder weniger Chlorammonium. Ein nachträgliches Zufügen von Chlorammonium zu einer Flüssigkeit, die schon Quecksilberjodid enthält, ist nicht statthaft. Mufs man mehr als 3—4 CC. Chlorammoniumlösung anwenden, so ist ein weiterer geringer Zusatz der Lösung auf die schon intensive Färbung von so geringem Einflufs, dafs man besser thut, das zu untersuchende Wasser zu verdünnen. Eine Differenz von 0,005 Mgrm. Ammoniak in 1000 CC. läfst sich auf diese Weise noch erkennen.

Bei Gegenwart einer bedeutenden Menge Ammoniak dampft man eine gröfsere Menge des Wassers nach Zusatz von saurem oxalsaurem Kali bis auf ein geringes Volumen ein und destillirt dann nach Zusatz von Kalihydrat das Ammoniak ab, oder läfst es bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, wie dies später angegeben ist. Man erhält auf diese Weise auch das Ammoniak, welches aus den Bestandtheilen des Wassers durch die vorgenommenen Operationen gebildet wird.

Salpetrichte Säure schätzt man nach der Färbung, welche das Wasser nach Zusatz von Jodkalium und etwas dünnem frisch bereiteten Stärkekleister durch verdünnte Schwefelsäure erleidet. Bei sehr geringen Mengen von salpetrichter Säure tritt die Färbung erst nach einiger Zeit ein, während reines Wasser bei Abschlufs des Lichts unter übrigens gleichen Umständen auch in mehreren Stunden nicht gefärbt wird. Man verfährt ähnlich, wie bei der Schätzung des Ammoniaks, indem man reines Wasser, dem man eine bestimmte Menge salpetrichtsaures Kali zugesetzt hat, auf ganz gleiche Weise, wie das zu untersuchende Wasser, behandelt. Versetzt man 100 CC. des Wassers mit 5 Mgrm. Jodkalium, 1 CC. dünnem Stärkekleister und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure, so tritt bei Gegenwart von 0,02 Mgrm. salpetrichter Säure in 1 Liter Wasser nach 20 Minuten bei Abschlufs des Lichts eine sehr deutlich wahrnehmbare blaue Farbe ein. Mehr

Digitized by Google

Jodkalium beschleunigt das Eintreten der Farbe, aber beinträchtigt die Reinheit derselben.

Die im Wasser enthaltene Kohlensäure, theils an Kalkerde und Magnesia gebunden, theils frei, kann auf die S. 780 angegebene Weise ermittelt werden.

Die Bestimmung der im Wasser enthaltenen Gase, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, kann so ausgeführt werden, dafs man einen mit zwei gegenüberliegenden Hähnen versehenen Glasballon von etwa 600 bis 800 CC. Inhalt mit dem Wasser füllt und vermittelst eines kurzen, mit einer passenden Glasröhre überzogenen Schlauches mit einem zweiten luftleeren Ballon (S. 834) verbindet. Wenn man die enge mit Wasser gefüllte Glasröhre des leeren Ballons in den mit Wasser gefüllten Schlauch hineingepafst hat, öffnet man beide Hähne des Wasserballons und schiebt dann die Röhren beider Ballons in dem Schlauch bis aneinander. Man schliefst den unteren Hahn, stellt die Verbindung zwischen beiden Ballons her, und erwärmt das Wasser in einem Wasserbade, während man den obern Ballon etwas abkühlt. In etwa 10 Minuten ist alles Gas aus dem Wasser ausgekocht. Wird nun der untere Ballon abgekühlt, so tritt das Wasser fast vollständig aus dem obern zurück, in diesem Momente schliefst man den Hahn des Gas-Ballons und zieht ihn dann aus dem Schlauch.

Die Ueberführung des so gesammelten Gases in eine Mefsröhre geschieht auf ähnliche Weise, wie S. 835 angegeben ist. Nachdem man das Quecksilber hat eintreten lassen und dadurch das Gas ein wenig comprimirt ist, schiebt man über die obere Spitze des Ballons ein Gasleitungsrohr, wie es S. 796 abgebildet ist, bringt den Ballon in eine horizontale Lage, so dafs auch die zum obern Hahn führende Röhre mit Quecksilber sich füllt, und läfst, während das Quecksilber-Reservoir hoch steht, einen Quecksilberstrom durchfliefsen, bis aus der Gasleitungsröhre alle Luft und alle Wasserschnüre entfernt sind. Dann schliefst man die Oeffnung der Leitungsröhre mit dem Finger, bringt sie unter Quecksilber unter die Mefsröhre und schliefst den obern Hahn. Durch vorsichtiges Oeffnen desselben kann man alles Gas in die Mefsröhre übertreten lassen, bis ein kurzer Wasserfaden in der Leitungsröhre erscheint und bis an die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne gelangt ist.

Nach der Ausführung der nothwendigen Messungen läfst man die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren (S. 771) und bestimmt dann das Sauerstoffgas, wie es später beim Sauerstoff angegeben ist, durch pyrogallussaures Kali oder durch Verpuffen.

Feststellung des Verhaltens des Wassers zu übermangansaurem Kali. — Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Kochen mit reinem Wasser nicht zersetzt. Setzt man dem

Digitized by Google

Wasser aber Schwefelsäure oder Kalihydrat zu, so findet eine Zersetzung statt, die mit der Menge der Säure oder des Kalihydrats, mit der Menge des übermangansauren Kali's und mit der Dauer des Kochens zunimmt. Mangansaures Kali wird ebenfalls durch Kochen der Lösung, wenn diese auch so stark alkalisch ist, dafs eine Bildung von übermangansaurem Kali nicht vor sich geht, allmälig zersetzt. Enthält ein Wasser organische Substanzen, so wird übermangansaures Kali unter übrigens gleichen Bedingungen mehr zersetzt, aber eine genaue Bestimmung des zur Oxydation der organischen Substanzen verwendeten Sauerstoffs ist so nicht ausführbar. Die Einwirkung des übermangansauren Kali's auf organische Substanzen, verglichen mit der Zersetzung, die das Salz für sich erleiden würde, ist in heifser schwefelsaurer Lösung im Allgemeinen geringer, als in alkalischer Lösung. Ueberdies müfste man bei Anwendung von Schwefelsäure die Einwirkung vorhandener Chlorverbindungen durch Zusatz der nöthigen Menge Quecksilberoxyd beseitigen.

Trommsdorf giebt zur Ausführung des Versuchs folgende Vorschrift. Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 CC. in einem 300 CC. fassenden Kolben mit $\frac{1}{2}$ CC. Natronlauge (bereitet durch Auflösung von 1 Theil frisch geschmolzenem, aus Natrium bereitetem Natronhydrat in 2 Theilen reinem destillirtem Wasser) und 10 CC. einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{500}$ normal) zum Kochen erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen läfst man die Flüssigkeit bis auf 50°—60° erkalten, setzt 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) hinzu und 10 CC. einer Lösung von Oxalsäure ($\frac{1}{100}$ normal). Nach vollständiger Entfärbung titrirt man nun die noch vorhandene unzersetzte Oxalsäure bei 50° bis 60° mit der Lösung des übermangansauren Kali's.

Da gleiche Volume einer $\frac{1}{500}$ normalen Lösung von übermangansaurem Kali und einer $\frac{1}{100}$ normalen Lösung von Oxalsäure sich vollständig zersetzen, so ist die Menge des zuletzt zugesetzten übermangansauren Kali's genau gleich der durch das Kochen zerstörten. 1 CC. übermangansaures Kali entspricht 0,08 Mgr. Sauerstoff. — Die Lösung der Oxalsäure stellt man direct dar durch Auflösung von 0,63 Grm. reiner Oxalsäure zu 1 Liter, die Lösung des übermangansauren Kali's durch Vergleichen mit der Lösung der Oxalsäure. Gleiche Volume (10 CC.) müssen in 100 CC. Wasser und 5 CC. Schwefelsäure eine eben bemerkbare röthliche Färbung geben. Zur Darstellung sämmtlicher Lösungen mufs reines Wasser verwendet werden (S. 847).

Verbraucht man mehr als 4 CC., so ist ein zweiter Versuch mit mehr übermangansaurem Kali und entsprechend mehr Natronlauge auszuführen, denn der Ueberschufs an übermangansaurem Kali mufs so grofs sein, dafs nur etwa $\frac{1}{3}$ durch das Kochen zersetzt wird.

Digitized by Google

Es soll hierzu Folgendes bemerkt werden. Statt des Natronhydrats kann man Kalihydrat anwenden, welches auf die S. 829 angegebene Weise von salpetrichter Säure und Salpetersäure befreit ist. Die braune Färbung von bei Rothglühhitze geschmolzenem Kalihydrat rührt von metallischem Silber her, welches sich nach 2 Tagen aus der Lösung in 3 Theilen Wasser vollständig absetzt. Bei dem Titriren mit Oxalsäure mufs man die angegebene Menge Schwefelsäure und die Temperatur innehalten, es kann sonst mit der Oxalsäure auch Chlorwasserstoffsäure durch das übermangansaure Kali zersetzt werden. Bei Anwendung der sechsfachen Menge Alkali und der doppelten Menge übermangansauren Kali's wird von den im Wasser enthaltenen organischen Substanzen weit mehr Sauerstoff, oft die doppelte Menge, aufgenommen. Die durch das Kochen von reinem Wasser unter diesen Umständen zersetzte Menge übermangansauren Kali's beträgt etwa 0,4 CC. — Die von verschiedenen Wassern unter gleichen Umständen zersetzten Mengen übermangansauren Kali's geben im Allgemeinen einen Maafsstab ab für die Schnelligkeit der unter den natürlich gegebenen Bedingungen sich vollziehenden Oxydation der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen.

Härtebestimmung des Wassers durch Seifenlösung. — Die Härte eines Wassers ist abhängig von der Menge der darin enthaltenen Kalkerde oder Magnesia. Als Einheit der Härtegrade ist es jetzt gebräuchlich, 1 Theil kohlensaure Kalkerde oder die äquivalente Menge anderer Kalkerde- oder Magnesiasalze in 100000 Theilen Wasser zu nehmen (zuerst in England 1 auf 70,000, 1 Grain auf 1 Gallon). Die Benutzung einer Seifenlösung zur Bestimmung der Härte rührt von Clark her. Später sind von verschiedenen Seiten Vorschriften zur Ausführung dieser Untersuchung gegeben, die aber kein zuverlässiges Resultat geben können.

Es kommen bei der Benutzung der Seifenlösung besonders folgende Punkte in Betracht. Zu reinem Wasser mufs eine bestimmte, nicht unerhebliche Menge Seifenlösung gesetzt werden, bevor es schäumt. Läfst man die Seifenlösung zu Wasser fliefsen, welches Chlorcalcium enthält, bis es schäumt, so nimmt die Menge der auf 1 Theil Chlorcalcium dazu erforderlichen Seifenlösung in zunehmendem Maafse mit der Concentration der Chlorcalciumlösung ab. Bei einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia ist dies in erhöhtem Grade der Fall. — Eine nicht zu verdünnte Lösung von saurem kohlensaurem Natron zersetzt Seife, wenn diese in etwas gröfserer Menge vorhanden ist, eine Lösung von kohlensaurem Natron und saurem kohlensaurem Natron zu etwa gleichen Theilen nicht. Saures kohlensaures Kali zersetzt ebenfalls Seife, aber weniger energisch. Sehr verdünnte Lösungen von saurem kohlensaurem Alkali schäumen sofort bei Zusatz von Seife. — Salze der Al-

Digitized by Google

kalien, wie auch Alkohol verstärken das Schäumen, und lassen es bei Gegenwart von Magnesia früher eintreten; das letztere wird besonders durch Chlorammonium bewirkt. — Beim directen Titriren der meisten Wasser mit Seife ist zu Ende der Operation in der Lösung kohlensaures und saures kohlensaures Alkali enthalten. Titrirt man eine Auflösung von kohlensaurer Kalkerde mit Seife, so ist das oben erwähnte Abnehmen des Verbrauchs an Seife geringer, und wenn die Lösung aufserdem eine gewisse Menge kohlensaures Alkali enthält, ist es kaum merklich. Magnesia verhält sich ähnlich, nur dauert es einige Zeit, bis sich die schwerlösliche Verbindung, die deutlich krystallinisch ist, gebildet oder abgeschieden hat. Bei geringen Mengen von Magnesia findet ein Vorschäumen und bei gröfseren ein Nachschäumen statt. Kalkerde zeigt das in viel geringerem Maafse.

Zur Herstellung einer für diesen Zweck guten Seife hat Trommsdorf folgende Vorschrift gegeben: 150 Theile Bleipflaster werden im Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinen kohlensauren Kali's innig vermischt. Die gleichförmige Masse zieht man mit starkem Alkohol aus, filtrirt und trocknet das Filtrat im Wasserbade ein.

Was nun die Ausführung der Bestimmung betrifft, so schlägt man folgenden Weg ein: 20 Grm. der Seife werden in kochendem Wasser gelöst unter Zusatz von etwa 0,5 Grm. Kalihydrat und mit Wasser bis zu etwa 1 Liter verdünnt. Ein zur Feststellung des Titers der Seife geeignetes Wasser von einem bestimmten Härtegrad erhält man dadurch, dafs man eine Chlorcalciumlösung, die etwa $\frac{1}{10}$ normal ist (durch Vergleichung mit $\frac{1}{10}$ normal salpetersaurem Silberoxyd festgestellt), so weit verdünnt, dafs sie 0,333 Grm. CaCl im Liter enthält, sie ist dann 30^0 hart (von einer genau $\frac{1}{10}$ normalen Lösung werden 60 CC. zu 1000 CC. verdünnt). Die Seifenlösung wird in eine in $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Hahnbürette, das Wasser in eine Bürette mit Quetschhahn, die wenigstens 100 CC. fafst, gefüllt.

Man bringt in eine Stöpselflasche von etwa 300 CC. Inhalt 50 CC. einer Lösung von 3 Grm. saurem kohlensauren Kali und 1.5 Grm. kohlensaurem Kali in 1000 CC. Wasser, läfst etwa 12 CC. Seifenlösung zufliefsen und dann unter fortwährendem Schütteln Wasser aus der Bürette, bis die Flüssigkeit eben aufhört zu schäumen. Durch vorsichtigen Zusatz der Seifenlösung stellt man das Schäumen wieder her, wartet 10 Minuten, läfst wieder etwas Wasser zufliefsen und darauf Seifenlösung, 0,1 CC. auf ein Mal, bis nach kräftigem Schütteln ein Schaum entsteht, dessen Blasen deutlich Regenbogenfarben zeigen, ehe sie langsam verschwinden. Das Warten vor der schliefslichen Beendigung des Versuchs ist nöthig, weil auch eine Lösung von Kalkerde ein wenig nachschäumt. Nothwendig ist es, so zu verfahren, dafs nie ein gröfserer Ueberschufs von Kalkerde vorhanden

Digitized by Google

ist, und ein geringerer nur kurze Zeit. Man verdünnt dann die Seifenlösung zweckmäfsig so weit, dafs 15 CC. derselben auf 100 CC. der Chlorcalciumlösung verbraucht werden.

Will man nun ein Wasser untersuchen, so operirt man auf fast ganz dieselbe Weise, man läfst zuerst nur etwa 1 CC. Seifenlösung in die 50 CC. der Lösung der Kalicarbonate fliefsen, ermittelt das Verhältnifs zwischen Wasser und Seife annähernd, läfst dann zu derselben Flüssigkeit mehr Seifenlösung, so viel als etwa zu 90 CC. Wasser erforderlich ist, zufliefsen, und verfährt wie oben angegeben ist. Nur wartet man vor Schlufs der Operation etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wegen der Anwesenheit von Magnesiasalzen. Die Anzahl der halben CC. Seifenlösung, welche auf 100 CC. Wasser erforderlich sind, giebt den Härtegrad des Wassers an. Die Resultate, welche man erhält, sind nicht merklich verschieden, man mag 50 CC. oder 150 CC. des Wassers verbrauchen. Bei einem sehr harten Wasser richtet man es so ein, dafs man nicht mehr als etwa 20 CC. Seifenlösung verbraucht, von einem sehr weichen Wasser kann man 200 CC. anwenden.

Durch anhaltendes Kochen (etwa 1 Stunde lang) eines Wassers in einem Kolben, so dafs nicht gar zu viel Wasserdampf entweicht, läfst sich die gelöste kohlensaure Kalkerde oder Magnesia zum gröfsten Theil abscheiden; stellt man nun durch Zusatz von destillirtem Wasser das anfängliche Volumen wieder her, und prüft das nöthigenfalls durch ein trockenes Filter filtrirte Wasser mit Seifenlösung, so erfährt man die Menge der nicht an Kohlensäure gebundenen Kalkerde oder Magnesia, die Permanent-Härte eines Wassers. Diese letztere rührt häufig nur von Gyps her.

Der Gehalt eines Wassers an Schwefelsäure ist von Trommsdorff dadurch ermittelt, dafs er eine bestimmte Menge des gekochten, wieder auf das ursprüngliche Volum gebrachten und filtrirten Wassers mit einer bestimmten Menge einer Lösung von salpetersaurer Baryterde vermischte, nach einiger Zeit filtrirte und die Härte des Filtrats ermittelte. Setzt man zu 100 CC. des Wassers 2 CC. einer Baryterdelösung (0,204 normal), die zu 100 CC. reinen Wassers gesetzt, dasselbe 20° hart machen würden, so würde bei Abwesenheit von Schwefelsäure die Härte des Wassers, wenn sie vor Zusatz der Baryterdelösung a war, jetzt sein $\frac{100}{102} . a + 20$. Die Härtegrade, welche man weniger findet, entsprechen, mit $\frac{102}{100}$ multiplicirt, der im Wasser enthaltenen Schwefelsäure. Es ist aber zu beachten, dafs schwefelsaure Baryterde sich langsam abscheidet, und dafs statt der salpetersauren Baryterde zweckmäfsiger Chlorbaryum angewendet wird (S. 456).

Auf ganz ähnliche Weise hat Trommsdorf den Chlorgehalt durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ermittelt. Man mufs

Digitized by Google

hierbei einen gröſsern Ueberschuſs der Silberoxydlösung sorgfältig vermeiden, weil sich Silberoxyd nicht so scharf durch Seifenlösung bestimmen läſst, als Kalkerde.

Zur Bestimmung der Magnesiasalze soll man nach Trommsdorf 100° CC. des gekochten Wassers mit 4 CC. oxalsaurem Ammoniak (1 Theil Salz, 60 Theile Wasser) vermischen und in dem Filtrat die Härte bestimmen. Es kann übrigens schon durch das Kochen kohlensaure Magnesia gefällt sein. Es hängt das von den übrigen im Wasser enthaltenen Salzen ab.

Analyse der Mineralwasser, Meerwasser und Salzsoolen. — Die Bestimmung der Hauptbestandtheile wird im Allgemeinen so ausgeführt, wie es S. 846 angegeben ist. Ist Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorhanden, so muſs beim Eindampfen eine gewogene Menge kohlensaures Natron zugesetzt werden, weil Chlorcalcium zu hygroskopisch ist und Chlormagnesium zersetzt werden kann. — Es ist schon S. 846 erwähnt, daſs das Eindampfen in einer kleineren Schale vorgenommen werden muſs. Nach Mohr läſst sich das umgehen, man versetzt das Wasser in einer groſsen Schale mit reiner Ameisensäure, so daſs es entschieden sauer ist, dann dampft man ein und trocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Den Rückstand behandelt man mit wenigem Wasser und filtrirt in eine kleinere Platinschale, wobei Kieselsäure zurückbleibt. Dampft man die Lösung ein und erhitzt zum gelinden Glühen, so enthält der Rückstand die Salze, welche in dem Wasser enthalten waren. Nach dem Wägen zieht man mit kochendem Wasser aus, um die unlöslichen kohlensauren alkalischen Erden von den übrigen Salzen zu trennen. Wenn übrigens Chlormagnesium vorhanden ist, so dürfte dies Verfahren nicht zweckmäſsig sein.

Nach Tillmanns setzt man zu einem Chlormagnesium enthaltenden Wasser eine gewogene Menge schwefelsaures Kali. Es bildet sich dann ein Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und von schwefelsaurem Kali, welches auch bei einer dunklen Rothgluth nicht zersetzt wird. Wenn die Menge des vorhandenen Chlormagnesiums beträchtlich ist, so wird dies Verfahren das zweckmäſsigste sein, weil es schwierig ist, die kohlensaure Magnesia von der normalen Zusammensetzung zu erhalten.

Was die Darstellung der Resultate einer Analyse anbetrifft, so ist zu empfehlen, die Mengen der gefundenen Basen und Säuren anzuführen und daneben die Mengen der Salze, welche von den Säuren und Basen gebildet werden. Es ist am zweckmäſsigsten, die Salze so aufzuführen, wie sie durch eine allmälige Abdampfung des Wassers bei der gewöhnlichen oder bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur durch Krystallisation sich ausscheiden. Das Salz, welches am wenig-

Digitized by Google

sten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus. Aus den salinischen Wassern krystallisirt durch allmälige Verdampfung im Sommer zuerst schwefelsaure Kalkerde, dann Chlornatrium, endlich schwefelsaure Magnesia, theils mehr oder minder rein, theils mit Chlornatrium gemengt, aus, und Chlormagnesium, als das auflöslichste der Salze, bleibt in der Mutterlauge. Es zeigt sich durch freiwillige Abdampfung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueberschufs gegen Magnesia und Chlor vorhanden sind, und dann bildet dasselbe Doppelsalze mit der schwefelsauren Magnesia.

Enthält ein Wasser nur wenig schwefelsaure Kalkerde, so kann man die löslichen Salze von den Verbindungen, die durch den Verlust eines Theils der Kohlensäure in Wasser unlöslich werden, wie die Bicarbonate der Erden, auf die Weise trennen, dafs man eine bestimmte Menge des Mineralwassers vorsichtig in einer Platinschale nur so weit abdampft, bis die löslichen Salze so eben anfangen anzuschiefsen. Man fügt darauf Wasser hinzu, filtrirt die Flüssigkeit ab und wäscht die ausgeschiedenen Erden so wie auch Eisenoxyd, wenn dieses als kohlensaures Eisenoxydul in der freien Kohlensäure des Mineralwassers gelöst war, aus. Die Menge der löslichen Salze kann darauf durch Abdampfen bestimmt werden.

In vielen Fällen kommt es bei der Untersuchung von Wasser darauf an, geringe Mengen anderer Bestandtheile darin zu bestimmen. Wenige von diesen Bestandtheilen kann man indessen finden, wenn man nur eine geringe Menge des Mineralwassers zur Verfügung hat. Stehen grofse Mengen zu Gebote, so ist im Allgemeinen anzurathen, zur Auffindung und Bestimmung eines jeden der seltenen Bestandtheile eine besondere, nicht zu geringe Quantität des Mineralwassers anzuwenden.

Rubidium und Cäsium. — Diese erhält man aus einigen Mutterlaugen mit dem Kali gemeinschaftlich als Platindoppelsalze, welche weiter auf die S. 21 angegebene Weise untersucht werden.

Lithium. — Die Natronverbindungen enthalten oft neben Kali kleine Mengen von Lithion, das nach Bunsen zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Man findet das Lithion am besten auf die Weise, dafs man aus einer bedeutenden Menge des Mineralwassers die löslichen Salze darstellt, zu diesen Chlorammonium setzt, und die Natronverbindungen durch die Verflüchtigung des Chlorammoniums in Chlormetalle verwandelt. Es ist hierbei zu bemerken, dafs wie auch S. 19 angeführt worden ist, das schwefelsaure Lithion sich schwer und nur unvollkommen durch Chlorammonium in Chlormetall verwandeln läfst. Wenn die Menge desselben indessen äufserst gering gegen die des schwefelsauren Natrons ist, so wird diese geringe

Digitized by Google

Menge vollständig mit diesem zersetzt. Die Trennung der Alkalien geschieht dann nach der S. 20 erörterten Methode. Meistens wird das Glühen mit Chlorammonium nicht nothwendig sein, und es läfst sich dann das Lithium sehr gut gemeinschaftlich mit etwa vorhandenem Brom und Jod nach derselben Methode (S. 623) concentriren. Das Chlorlithium ist dann mit den Brom- und Jodmetallen in der alkoholischen Auflösung enthalten.

Ammoniak. — In einigen Mineralwassern sind geringe Mengen von ammoniakalischen Salzen gefunden worden, wenn auch gerade nicht in den alkalischen Mineralwassern. Man bestimmt die Menge des Ammoniaks auf die S. 847 angeführte Weise.

Baryterde und Strontianerde. — Enthält ein alkalisches Mineralwasser schwefelsaure Salze, so kann es keine Baryterde, auch selbst nicht sehr kleine Spuren davon enthalten. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure kann ein Wasser aber kohlensaure Baryterde durch Kohlensäure gelöst enthalten (und solche Wasser kommen natürlich bisweilen vor). Vereinigt sich ein solches Wasser in seinem Laufe mit einem anderen, welches schwefelsaure Salze enthält, so scheidet sich dann die ganze Menge der Baryterde als schwefelsaure Baryterde, oft im schön krystallisirten Zustand ab. Diese ist dann von sehr reinem Zustande, und enthält keine Strontianerde und Kalkerde, auch wenn diese, namentlich letztere in gröfseren Mengen in dem Wasser vorkommt. Dies findet man namentlich in Carlsbad, dessen Mineralwasser keine Baryterde enthalten, während man in einer der dortigen Quellen grofse Krystalle von schwefelsaurer Baryterde als Absatz gefunden hat. — Durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurer Kalkerde kann aus einem Wasser, nachdem es schwach sauer gemacht ist, vorhandene Baryterde abgeschieden werden.

Dahingegen kann ein alkalisches Wasser Strontianerde neben schwefelsauren Salzen enthalten. Berzelius, der zuerst die Strontianerde in den Mineralwassern aufgefunden hat, zeigte die Gegenwart derselben im Carlsbader Wasser, in welchem 3 Atom schwefelsaures Natron gegen nur 2 At. kohlensaures Natron enthalten sind.

Dampft man ein solches Wasser, nachdem es durch Chlorwasserstoffsäure eben sauer gemacht ist, so weit ein, als das geschehen kann, ohne dafs sich Salze, wie Gyps, ausscheiden, so scheidet sich dann durch längeres Stehen schwefelsaure Strontianerde aus. Dieselbe sondert sich indessen nicht ganz vollständig ab, und kann durch Kieselsäure und andere Stoffe verunreinigt sein. Wenn man die Kalkerde aus dem Mineralwasser als oxalsaure Kalkerde abgeschieden hat, so enthält diese fast die ganze Menge der Strontianerde, die man sodann von der Kalkerde auf die S. 37 angeführte Weise trennen mufs.

Digitized by Google

Thonerde und Phosphorsäure. — Die alkalischen Mineralwasser enthalten häufig eine sehr geringe Menge von phosphorsaurer Thonerde in der überschüssigen Kohlensäure des Wassers gelöst. Berzelius hat diese Verbindung zuerst im Carlsbader Wasser gefunden. Wenn man in dem alkalischen Mineralwasser auf die oben S. 855 erörterte Weise durch Erhitzen und Abdampfen die löslichen Salze von den Verbindungen trennt, welche nach Verlust von Kohlensäure unlöslich werden, so ist die phosphorsaure Thonerde in letzteren enthalten. Man löst den Niederschlag in wenig Chlorwasserstoffsäure auf, setzt Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben alkalisch ist, und läfst sie längere Zeit stehen. Den entstehenden geringen Niederschlag löst man in Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure durch eine Lösung von Molybdänsäure (S. 518). Die Thonerde kann im Filtrate bestimmt werden (S. 519). Hat man aus einem Wasser durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure abgeschieden und versetzt dann die Lösung mit Ammoniak (S. 846), so kann in diesem Niederschlag die Phosphorsäure auf dieselbe Weise bestimmt werden.

Manganoxydul. — Es sind bisweilen neben dem kohlensauren Eisenoxydul geringe Mengen von kohlensaurem Manganoxydul durch Kohlensäure im Mineralwasser gelöst enthalten; sie werden durch Kochen beim Zutritt der Luft mit den aufgelösten kohlensauren Erden gefällt und sind im Niederschlage als Manganoxyd enthalten, denselben bräunlich färbend. Man kann dann durch Behandeln des Niederschlags mit ganz verdünnter heifser Essigsäure in geringem Ueberschufs die kohlensaure Kalkerde und Magnesia auflösen, den ausgewaschenen Niederschlag mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure kochen, und in der Lösung Eisenoxyd von Manganoxydul durch Kochen mit essigsaurem Natron trennen (S. 97). — Wenn man nach Abscheidung der Kieselsäure durch etwas Ammoniak Thonerde und Eisenoxyd (S. 846) fällt, so bleibt zuerst das Manganoxydul zum gröfsten Theil gelöst, scheidet sich aber bei längerem Stehen aus der schwach alkalischen Lösung als Manganoxyd ab. Diesen Niederschlag kann man ebenfalls auf die eben angegebene Weise behandeln.

Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Metalloxyde ähnlicher Art. — Man kann die äufserst geringen Mengen dieser Oxyde am besten finden, wenn man grofse Quantitäten des Mineralwassers, nachdem dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt worden, durch Abdampfen bis zu einem geringen Volumen concentrirt, und dann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die geringen Mengen der erhaltenen Schwefelmetalle werden am besten so behandelt, wie es S. 645 erörtert worden ist, wo von Abscheidung dieser Metalloxyde aus den Silicaten die Rede war.

Digitized by Google

Arsenichte Säure. — Wenn Wasser mit Arsenikkies in Berührung kommt, so wird beim Zutritt der Luft schwefelsaures Eisenoxydul, arsenichte Säure und freie Schwefelsäure gebildet; ein Theil der arsenichten Säure und ein Theil des Eisenoxyduls oxydiren sich zu Arseniksäure und zu Eisenoxyd. Letztere machen dann einen Bestandtheil der ockerigen Absätze aus. Man findet die arsenichte Säure in einem Mineralwasser auf dieselbe Weise, wie das Kupferoxyd und die anderen Metalloxyde. Die Schwefelmetalle behandelt man mit Schwefelammonium (S. 409), dampft die Lösung zur Trockne, oxydirt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und fällt arseniksaure Ammoniak-Magnesia. Wenn sich in dem Schwefelammonium etwas Schwefelkupfer gelöst hat, so ist dieses Kupferoxyd in dem Filtrat enthalten. Neben der arsenichten Säure findet sich bisweilen Antimonoxyd.

Borsäure. — Diese Säure kommt gewiſs häufiger in den Mineralwassern vor, als man sie darin gefunden hat Man erkennt ihre Gegenwart in dem Mineralwasser, besonders wenn dasselbe durch Abdampfen, wenn nöthig noch Zusatz von kohlensaurem Natron (S. 721), concentrirt worden ist, durch Carcumapapier auf die Theil I. S. 771 angegebene Weise. Es ist dies besonders in den Fällen, wenn das Mineralwasser reich an Salzen ist, eine bessere Erkennungsart der Borsäure als die Erzeugung der grünen Flamme vermittelst Alkohol und Schwefelsäure.

In den meisten Fällen muſs man sich begnügen, nur die Anwesenheit der Borsäure im Mineralwasser nachgewiesen zu haben. Sollte die Menge der Borsäure indessen sehr bedeutend sein, und finden sich im Mineralwasser viele Salze, so kann die Bestimmung wohl auf keine andere Weise bewirkt werden, als daſs man das Mineralwasser nach Zusatz von etwas Fluornatrium bis zur Trockniſs abdampft, den trocknen Rückstand in einer Platinretorte mit Fluorcalcium (oder einem anderen Fluormetall, das aber möglichst frei von Kieselsäure sein muſs) mengt, concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, das Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur entweichen läſst, und dann die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe von Fluorbor in Wasser leitet. Die Lösung des Fluorbors übersättigt man schwach mit Kalihydrat, scheidet die Kieselsäure ab (S 731) und fällt dann Borfluorkalium (S. 725). — Man erhält wohl auf diese Weise keine genaue Resultate, und weniger Borsäure als im Mineralwasser enthalten ist, da es schwer ist, das Fluorborgas vollständig in das Wasser der Vorlage zu leiten.

Brom und Jod. — Da die Wirksamkeit mancher Mineralwasser oft von Anwesenheit dieser Stoffe abgeleitet wird, so ist die genaue Bestimmung derselben von Wichtigkeit. Sind sie in einer einiger-

Digitized by Google

maafsen bedeutenden Menge im Wasser vorhanden, so kann man das Jod direct auf die S. 629 angegebene Weise maafsanalytisch bestimmen, und das Brom indirect (S. 637).

Sind die Mengen von Brom und von Jod zu unbedeutend, so ist es zweckmäfsig, dieselben, wie es S. 623 oder S. 622 angegeben ist, zu concentriren.

Fluor. — Nachdem Berzelius zuerst das Fluor in sehr geringer Menge im Carlsbader Wasser gefunden hatte, ist dasselbe in vielen Mineralwassern entdeckt worden, die darauf untersucht worden sind. Es ist schon schwer, von der Gegenwart von überaus kleinen Mengen von Fluor sich zu überzeugen, wenn zugleich Kieselsäure vorhanden ist, noch schwieriger aber ist es dann, die Menge desselben auch nur annähernd mit einiger Sicherheit zu bestimmen.

In den alkalischen Mineralwassern, welche Kalkerde enthalten, ist das Fluor als Fluorcalcium enthalten, und dieses in der freien Kohlensäure gelöst. Beim Erhitzen des Wassers fällt mit den anderen Verbindungen, die in der freien Kohlensäure gelöst waren, auch das Fluorcalcium. Da die gelöste Kieselsäure erst beim Abdampfen des Wassers sich ausscheidet, so verunreinigt sie nicht den durch Kochen entstehenden Niederschlag, und in diesem kann daher das Fluor auf die gewöhnliche Weise durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und durch Aetzen von Glas gefunden werden.

Da die Kieselsäure aus den alkalischen Mineralwassern auch durch Ammoniak nicht ausgeschieden wird, so kann das Fluor auch in dem Niederschlage aufgefunden werden, der durch Ammoniak in dem Mineralwasser entsteht. Will man das Fluor bestimmen, so behandelt man eine gröfsere Menge des Niederschlags, der durch anhaltendes Kochen des Wassers so oder nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron entsteht, mit Essigsäure, trocknet auf dem Wasserbade vollständig ein und zieht mit Wasser aus. Den Rückstand schmelzt man mit kohlensaurem Kali, Natron und Kieselsäure, wie dies S. 684 angegeben ist. Man kann aus demselben auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Fluorkiesel entwickeln und dieses Gas entweder nach der Angabe von Fresenius (S. 677) bestimmen, oder es in Wasser leiten und dann die Menge der entstehenden Kieselfluorwasserstoffsäure feststellen.

Organische Säuren. — Wie man annähernd die Menge der organischen Bestandtheile bestimmt, ist schon oben S. 846 erörtert worden.

Die organischen Bestandtheile bestehen nach Berzelius Untersuchungen in vielen Fällen aus zwei organischen Säuren, der Quellsäure und der Quellsatzsäure, welche durch Oxydation der Huminkörper entstanden sind. Sie sind theils an Alkalien gebunden als

Salze im Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt in dem Absatze einiger Mineralwasser enthalten. Sie enthalten (wie oft die Huminkörper) Stickstoff, sie entwickeln durch Kalihydrat Ammoniak mit Schwierigkeit und müssen damit eingetrocknet werden, um alles Ammoniak abzugeben. Aus dem Mineralwasser scheidet man die Säuren auf folgende Weise. Man setzt zu dem alkalischen Mineralwasser Essigsäure, so dafs es deutlich sauer wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, so lange als dieses noch eine braune Fällung hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in der freien Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird mit nur wenigem Wasser ausgewaschen, weil etwas davon aufgelöst werden kann, wenn es lange damit gewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis dafs die Essigsäure vollkommen gesättigt ist. Ein sehr geringer Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak schadet nicht; es wird quellsaures Kupferoxyd mit etwas essigsaurem gefällt. Wenn man die Flüssigkeit gelinde bis zu 50^0 erwärmt, so fällt das quellsaure Kupferoxyd besser; es ist dazu auch ein Ueberschufs von essigsaurem Kupferoxyd nöthig. So lange die abfiltrirte Flüssigkeit grünlich und nicht rein blau ist, enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd aufgelöst, dessen Fällung durch einen vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und durch Erwärmen der Flüssigkeit bewirkt werden kann. Das quellsaure Kupferoxyd wird gut ausgewaschen, mit sehr wenigem Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Gewöhnlich scheidet sich hierdurch das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun aus, und wenn man sogleich filtriren will, so geht auch die Flüssigkeit leberbraun durchs Filtrum. Läfst man aber das Ganze 24 Stunden hindurch in einer verkorkten Flasche stehen, so kann das Schwefelkupfer besser abfiltrirt werden; aber je mehr Wasser man angewandt hat, um so schwerer scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit. Es enthält noch eine kleine Menge von Quellsatzsäure, welche mit kohlensaurem Alkali ausgezogen werden kann. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, worauf die Quellsäure übrig bleibt, deren Gewicht man bestimmen kann.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd wird auf dieselbe Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das Schwefelkupfer läfst sich in diesem Falle fast noch schwieriger aus der Flüssigkeit scheiden.

Die Quellsatzsäure sowohl wie auch die Quellsäure, wie sie aus dem Kupferoxydsalze erhalten worden sind, sind nicht rein, wenigstens kann man nicht darauf rechnen, dafs sie es sind. Denn wenn im alkalischen Mineralwasser Kieselsäure und Phosphorsäure enthalten

Digitized by Google

ist, so schlägt sich mit dem quellsatzsauren Kupferoxyd auch kieselsaures Kupferoxyd nieder, und eben so kann das quellsaure Kupferoxyd sowohl kieselsaures als auch phosphorsaures Kupferoxyd enthalten. Wenn man indessen die organischen Säuren verbrennt, so bleiben die unorganischen Verunreinigungen derselben zurück und können ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Aus den eisenoxydhaltigen Absätzen einiger Mineralwasser, welche sich bei der Berührung mit der Luft bilden, trennt man die Quellsäure und die Quellsatzsäure, indem man dieselben so lange mit einer Lösung von Kalihydrat kocht, bis sie ihren Zusammenhang verloren und das Ansehn von gefälltem Eisenoxyd erhalten haben, wozu ein Kochen von mehreren Stunden erfordert wird. Wenn man die Absätze blofs mit der Kalilösung digerirt, so ist die Zersetzung lange nicht vollständig. Indessen auch nach langem Kochen wird das Eisenoxyd nicht ganz vollständig von den beiden Säuren getrennt. Aus der filtrirten alkalischen Auflösung scheidet man, nachdem man sie durch Essigsäure sauer gemacht hat, die Säuren auf die so eben angeführte Weise.

Man hat auch bei der Bestimmung der Quellsatz- und der Quellsäure die Verbindungen derselben mit Kupferoxyd zu Grunde gelegt und daraus die Mengen der organischen Säuren berechnet. Mulder fand, dafs das quellsatzsaure Kupferoxyd 42,8 Proc. und das quellsaure Kupferoxyd 74,12 Proc. Kupferoxyd enthalte. Die gefällten Verbindungen enthalten indessen Stickstoff, und sind Doppelsalze von Kupferoxyd und von Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen, so dafs diese Art der Bestimmung unrichtige Resultate giebt.

In mehreren Mineralwassern sind flüchtige organische Säuren enthalten. Scherer hat bei der Analyse des Mineralwassers von Brückenau in Baiern darin Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, und Fresenius im Mineralwasser von Weilbach Propionsäure und Ameisensäure nachgewiesen. Um diese Säuren zu finden, wird eine gröfsere Menge des Mineralwassers durch Abdampfen concentrirt. Enthält das Mineralwasser kein kohlensaures Alkali, so wird vor dem Abdampfen etwas kohlensaures Natron hinzugefügt, bis es alkalisch reagirt. Die abgeschiedenen Enden werden von der concentrirten Mutterlauge durch Filtration getrennt, und diese darauf in einer gut verschlossenen Flasche mit Schwefelsäure übersättigt. Man fällt darauf durch eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd das Chlor, so aber, dafs man einen Ueberschufs von Silberoxyd vermeidet und daher eine Spur von alkalischem Chlormetall unzersetzt läfst. Die filtrirte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, und man destillirt bei guter Abkühlung, bis dafs das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Dasselbe wird mit Barytwasser gesättigt; ein Ueberschufs

von Baryterdehydrat wird durch Kohlensäure entfernt; man filtrirt die kohlensaure Baryterde ab und dampft die filtrirte Lösung in einem gewogenen Schälchen bis zur Trocknifs ab, trocknet die trockne Masse, wägt sie, und extrahirt sie mit warmem Weingeist. Von den Baryterdesalzen der flüchtigen Säuren bleibt nur die ameisensaure Baryterde ungelöst; nach dem Auswaschen mit Weingeist wird nach dem Trocknen ihr Gewicht bestimmt. (Man löst sie darauf in Wasser und prüft die Lösung mit Reagentien, namentlich mit salpetersaurem Silberoxyd, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit Quecksilberchlorid und mit Eisenchlorid.) — Die weingeistige Lösung der übrigen Baryterdesalze wird bei gelinder Hitze abgedampft, die trocknen Salze in Wasser gelöst, und zu der Lösung eines Theils vorsichtig so viel schwefelsaures Silberoxyd hinzugefügt, als nöthig ist, um die Baryterde als schwefelsaure Baryterde zu entfernen. Die filtrirte Lösung wird im Exsiccator über Schwefelsäure abgedunstet. Im trocknen Silberoxydsalze bestimmt man die Menge des Silberoxyds und dadurch die gemeinschaftliche Menge der flüchtigen Säuren; eine Bestimmung, welche durch die Untersuchung der Baryterdesalze, in welchem man die Baryterde bestimmt, controlirt werden kann. Es ist nicht möglich, die flüchtigen Säuren (die Ameisensäure ausgenommen) ihrer Menge nach einzeln zu bestimmen. Man mufs sich begnügen sie durch Reagentien zu erkennen. Werden die Salze durch Schwefelsäure auf einer Glasplatte zersetzt, so entsteht der eigenthümliche Geruch der Buttersäure, und es bilden sich ölige Tröpfchen, die vermittelst des Mikroskops wahrgenommen werden können.

Es mag hierbei bemerkt werden, dafs diese flüchtigen organischen Säuren nach Kraut weniger in frischem, als besonders in solchen Mineralwassern enthalten sind, die lange gestanden haben.

Untersuchung der Absätze der Mineralwasser. — Aus den Mineralwassern setzen sich sehr oft durch den Einflufs der Luft Absätze ab, welche namentlich bei den alkalischen Mineralwassern eine gleiche Zusammensetzung mit den Absätzen haben, welche sich durch Kochen oder durch Abdampfen in diesen Wassern bilden. Oft kann man sich bedeutende Mengen von diesen Absätzen verschaffen. Sie bieten ein vortreffliches Mittel dar, um die seltenen und nur in geringer Menge im Mineralwasser vorkommenden Bestandtheile nicht nur aufzufinden, sondern auch quantitativ zu bestimmen. Sie sind gleichsam ein Aequivalent eines sehr grofsen Volums des Mineralwassers, und häufig wird man in ihnen Spuren von Stoffen entdecken, die man selbst in grofsen Mengen des Mineralwassers aufzufinden nicht im Stande ist. Berzelius hat bei der Untersuchung des Carlsbader Wassers durch die Analyse der sogenannten Sprudelsteine, oder der Niederschläge, welche beim Entweichen der Kohlensäure sich

Digitized by Google

bilden, nicht nur die Gegenwart der Strontianerde, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Phosphorsäure, und des Fluors dargethan, welche er bei der Analyse des Wassers nicht gefunden hatte, sondern er hat auch ihre Quantitäten bestimmen können, nachdem er sich überzeugt hatte, dafs diese Absätze hinsichtlich der Zusammensetzung mit denen übereinstimmen, die aus dem Mineralwasser beim Abdampfen sich ausscheiden.

Bestimmt man daher in den Absätzen einen wichtigen Bestandtheil, z. B. das Eisen als Eisenoxyd, und vergleicht die Menge desselben aus einem bestimmten Gewichte des Absatzes mit dem Eisenoxyd aus einem Volum des Mineralwassers, so kann man leicht die kleinen Mengen von seltenen Stoffen, die in den Absätzen gefunden werden, für ein bestimmtes Volum des Mineralwassers berechnen.

Besonders hat man die Menge der arsenichten Säure und der Arseniksäure in mehreren Mineralwassern aus der Menge dieser Säuren berechnet, welche in den übrigen Absätzen dieser Wasser gefunden worden waren. Es ist schon oben S. 858 von der Analyse dieser Ocker die Rede gewesen, und bemerkt, dafs aufser Arsenik häufig noch andere Metalle darin enthalten sind.

Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile eines Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlensäure nebst Sauerstoff und Stickstoff in dem Wasser enthalten. Von einem Gehalt an Schwefelwasserstoff ist weiter unten die Rede. Im Allgemeinen werden diese Gase so bestimmt, wie im Brunnenwasser (S. 849). Es ist hier in Betreff der Kohlensäure noch folgendes zu beachten.

Enthält ein Mineralwasser keine kohlensauren Alkalien, so entweicht bei anhaltendem Kochen die Kohlensäure, so weit sie nicht als kohlensaure Kalkerde oder Magnesia vorhanden ist. Sind aber Alkalien an Kohlensäure gebunden vorhanden, so läfst sich durch Kochen die Kohlensäure nicht so weit austreiben, dafs einfach kohlensaure Alkalien zurückbleiben. Die Bicarbonate der Alkalien werden durch Kochen zwar zersetzt, aber zu schwer vollständig. Einem solchen Wasser setzt man Chlorbaryum oder Chlorcalcium hinzu, um die Carbonate der Alkalien zu zersetzen. Wie man die beim Kochen entweichende Kohlensäure auffangen kann, ist schon S. 849 angegeben. Diesen Weg schlägt man aber nur ein, wenn auch andere in dem Wasser enthaltene Gase bestimmt werden sollen.

Die beim Kochen entweichende Kohlensäure läfst sich bequem auf die S. 777 angegebene Weise durch Titriren mit Barytwasser bestimmen. — Um sämmtliche Kohlensäure zu finden, fällt man mit Chlorbaryum, welches mit Ammoniak versetzt ist (S. 780), und bestimmt in dem Niederschlage die Kohlensäure direct nach einer der S. 785 und S. 787 angegebenen Methoden. Es ist das sicherer, als

Digitized by Google

wenn man die Menge der Säure maafsanalytisch ermittelt, welche nöthig ist, um mit den im Niederschlage enthaltenen starken Basen nach Austreibung der Kohlensäure neutrale Salze zu bilden. — Man kann zur Controle auch die Kohlensäure bestimmen, welche in den einfach kohlensauren Salzen enthalten ist, indem man das Wasser nach Zusatz von Chlorbaryum kocht, und die in dem Niederschlage enthaltene Kohlensäure ermittelt.

Man kann die Kohlensäure, welche nöthig ist, um mit den vorhandenen Carbonaten Bicarbonate zu bilden, als halb gebundene, und die aufserdem vorhandene als freie bezeichnen.

Enthält ein Wasser so viel Kohlensäure, dafs dieselbe an der Luft unter Brausen entweicht, so kann man auf folgende Weise verfahren. Man bringt eine gemessene Menge titrirtes Barytwasser, mehr als zur Absorption der Kohlensäure nöthig ist, in eine gröfsere Retorte, in welche man vorher so viel ausgekochtes Wasser gefüllt hat, dafs der Bauch der Retorte, wenn man dieselbe mit schräg aufwärts gerichtetem Halse umgekehrt aufstellt, schliefslich gefüllt bleibt. In den Hals derselben steckt man vermittelst eines nicht ganz luftdicht schliefsenden Stöpsels ein passendes Glasrohr, um durch dasselbe später die Kohlensäure in den Bauch der Retorte leiten zu können. Befindet sich das Wasser in einer Flasche mit Korkstöpsel, wie das wohl meistens der Fall ist, so verbindet man das eben erwähnte Glasrohr vermittelst eines starken Schlauches mit einem kleinen Korkbohrer ohne Kopf, der etwa 5 Cm. oberhalb der Schneide eine kleine Oeffnung hat. Bohrt man nun denselben vorsichtig durch den Kork, so tritt, sobald man ihn so weit durch den Stöpsel drückt, dafs die kleine Oeffnung unterhalb des Korks erscheint, Kohlensäure in den Retortenbauch, die beim Schütteln absorbirt wird. Durch Heraufziehen des Bohrers kann man verhindern, dafs zu viel Kohlensäure auf ein Mal in die Retorte gelangt. Entweicht bei gewöhnlicher Temperatur keine Kohlensäure mehr, so stellt man die Flasche in lauwarmes Wasser, läfst durch Umkehren derselben einen Theil des Wassers, etwa 50 CC., in die Retorte gelangen und erhitzt nun allmälig das Wasserbad zum Kochen. Nach einiger Zeit tritt auch beim Schütteln keine Kohlensäure mehr in die Retorte; beim Erkalten gelangt so viel Barytwasser in die Flasche, dafs die noch vorhandene Kohlensäure absorbirt wird. Den Inhalt der Retorte so wie der Flasche giefst man in ein Gefäfs von passender Gröfse, so dafs dasselbe dadurch und durch etwas Waschwasser bis zu einer Marke am Hals gefüllt wird. Nach dem Umschütteln läfst man absetzen und ermittelt in einem gemessenen Theil der klaren Flüssigkeit das noch vorhandene Baryterdehydrat mit Oxalsäure (S. 777). —

Digitized by Google

Sollte das Wasser Magnesia enthalten, so läfst man vor dem Eintreten des Barytwassers etwas Chlorammoniumlösung einsaugen.

Einer Quelle entnimmt man eine bestimmte Menge Wasser auf die Weise, dafs man durch eine hinreichend tief eingetauchte Pipette ein gröfseres Volumen durchsaugt, und dann die Pipette herauszieht. Das Wasser läfst man sofort unter Barytwasser ausfliefsen. — Kann die Untersuchung nicht an der Quelle stattfinden, so läfst man eine unten beschwerte Flasche von passender Gröfse unter Wasser sinken. Dieselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren hindurchgehen, die eine bis auf den Boden, die andere bis unter den untern Rand des Stöpsels. Die letztere ist mit einem langen Schlauch verbunden, durch welchen, nachdem die Luft entwichen, noch etwa das doppelte Volumen der Flasche an Wasser durchgesaugt wird. Wenn möglich, ersetzt man den durchbohrten Stöpsel noch unter Wasser durch einen andern.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser (der sogenannten hepatischen Mineralwasser). — In den schwefelhaltigen Mineralwassern kann derjenige Schwefel, welcher schon durch den Zutritt der Luft den Geruch nach Schwefelwasserstoff bedingt, als Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium, als Schwefelnatrium-Schwefelwasserstoff, oder als freier Schwefelwasserstoff enthalten sein.

Wenn in dem hepatischen Mineralwasser kohlensaures Alkali neben viel freier Kohlensäure vorhanden ist, so kann dasselbe freien Schwefelwasserstoff enthalten; es ist dies selbst bei Gegenwart von nur wenig freier Kohlensäure der Fall, wenn die Temperatur des Mineralwassers eine erhöhte ist. Ist dem aber nicht so, so ist der Schwefel entweder als Schwefelnatrium oder als Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium vorhanden. Ist das Wasser ein wenig gelblich gefärbt, so kann das Schwefelnatrium ganz oder zum Theil als höhere Schwefelungsstufe im Wasser enthalten sein und hat dann ganz oder zum Theil den Gehalt an Schwefelwasserstoff verloren. Gewöhnlich ist an der Quelle das Mineralwasser farblos, und enthält dann nur einfach Schwefelnatrium; durch längere Berührung mit der Luft entsteht durch theilweise Oxydation des Schwefelwasserstoffs eine höhere Schwefelungsstufe. Hat der Zutritt der Luft noch länger gedauert, so kann sich durch fernere Oxydation auch unterschweflichtsaures Natron erzeugt haben. Schweflichtsaures Natron bildet sich nicht, wohl aber kann die Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure durch Oxydation des Schwefels, der sich aus dem Schwefelwasserstoff ausgeschieden hat, vermehrt werden. Jedenfalls mufs man bei der Untersuchung auf die Gegenwart des unterschweflichtsauren, nicht aber auf die des schweflichtsauren Natrons Rücksicht nehmen.

Digitized by Google

Die Menge des in solchen Wässern enthaltenen Schwefelwasserstoffs oder Schwefelnatriums ist in allen Fällen nur gering, sie beträgt immer nur Bruchtheile eines Procentes. Die genaue Bestimmung desselben ist wegen der medicinischen Wirkung von Wichtigkeit. Man versetzt eine bestimmte nicht zu geringe Menge des Wassers mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak vermischt ist. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird er filtrirt und ausgewaschen. War das Wasser gelblich gefärbt durch mehrfach Schwefelnatrium, so bestimmt man in dem Niederschlag die Menge des Schwefels und des Silbers auf die S. 477 angegebene Weise, war das nicht der Fall, so kann man den noch feuchten Niederschlag mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure auswaschen und dann zur Bestimmung des Silbers erst an der Luft und schliefslich in Wasserstoffgas glühen.

Zu einer zweiten gleichen Portion des Wassers setzt man salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs, erhitzt eine Zeit lang bei Lichtabschlufs, um das unterschweflichtsaure Silberoxyd in Schwefelsilber überzuführen, übersättigt mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag auf die eben angegebene Weise. Das Schwefelsilber, welches dieser Niederschlag mehr enthält als der erste, entspricht der vorhandenen unterschweflichten Säure.

Enthält das Wasser kein unterschweflichtsaures Natron, und dieser Fall wird der häufigste sein, so versetzt man eine bestimmte Menge des Wassers mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschufs (S. 511) und titrirt dann sofort mit Jodlösung. — Bei Gegenwart von unterschweflichtsaurem Natron erfährt man so die Summe des vom Schwefelwasserstoff und von der unterschweflichten Säure reducirten Jods.

Um in einem Mineralwasser die Menge des freien Schwefelwasserstoffs zu bestimmen, soll man nach Rogers durch ein bestimmtes Volumen desselben bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur lange und anhaltend (12 bis 48 Stunden) einen Strom von reinem Wasserstoffgas leiten, wobei der Zutritt der Luft vermieden wird. Simmler schlägt vor, das Durchleiten unter durch Pumpen verringertem Druck auszuführen. Man kann das weggehende Gas durch eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd auffangen und bestimmen, bequemer ist es aber, die Verminderung des Schwefelwasserstoffgehalts durch Titriren festzustellen.

Wenn man die ganze Menge des im Mineralwasser enthaltenen Schwefels zu Schwefelsäure oxydiren und bestimmen will, so giefst man es in überschüssiges mit Chlorwasserstoffsäure vermischtes Chlorwasser.

Soll nur die Menge der Schwefelsäure bestimmt werden, so macht man das Wasser durch Chlorwasserstoffsäure schwach sauer,

Digitized by Google

kocht einige Zeit und fällt dann mit Chlorbaryum. Aus ausgeschiedenem Schwefel oder Schwefelwasserstoff bildet sich hierbei keine merkliche Menge Schwefelsäure. Enthält aber das Wasser unterschweflichtsaures Natron, so titrirt man nach Zusatz der Chlorwasserstoffsäure sofort vorsichtig mit Jodlösung, kocht und fällt mit Chlorbaryum.

Bestimmung des specifischen Gewichts der Mineralwasser. — Wegen des meistens geringen Salzgehaltes hat eine solche Bestimmung nur dann Werth, wenn sie mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird. Man bedient sich dazu eines Pyknometers mit sorgfältig eingeschliffenem, in $\frac{1}{5}$ Grade getheiltem Thermometer, und mit einer sehr engen in Millimeter getheilten oben dicht verschliefsbaren Steigröhre.

Bestimmung des Ammoniaks vermittelst einer titrirten Säurelösung. — Wenn in einer Lösung das Ammoniak als solches oder an Kohlensäure gebunden enthalten ist, und die Lösung aufserdem nur Salze mit starken Basen und starken Säuren enthält, so kann man die Menge einer Säure ermitteln, welche erforderlich ist, die Flüssigkeit neutral zu machen, und daraus die des Ammoniaks berechnen. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas Lackmustinctur, darauf eine titrirte Lösung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure, bis eine hellrothe Färbung eintritt, kocht anhaltend, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen, läfst erkalten, und schliefslich so lange eine titrirte Auflösung von kohlensäurefreiem Natronhydrat oder Barytwasser zufliefsen, bis eine blaue Färbung eintritt (S. 493). Besonders bei Gegenwart von Oxalsäure ist ein vorheriges vollständiges Erkalten nothwendig. Bei Abwesenheit von Kohlensäure kann man auch auf die S. 777 angegebene Weise verfahren.

Enthält eine neutrale Auflösung Ammoniaksalze mit starken Säuren, z. B. Chlorammonium, so versetzt man dieselbe mit einer gemessenen Menge einer titrirten Lösung von Natronhydrat im Ueberschuss, kocht längere Zeit, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist und bestimmt dann das noch vorhandene Natronhydrat durch eine titrirte Säure. — Wenn nach dem Verschwinden des Ammoniakgeruchs dieser durch etwas Natronhydrat nicht wieder hervorgerufen wird, und wenn darnach noch etwa $\frac{1}{3}$ des Volums der Lösung verdampft wird, so ist das Ammoniak vollständig ausgetrieben. Das vorhanden gewesene Ammoniak ist dann durch die äquivalente Menge Natronhydrat ersetzt. — Sollte die zu untersuchende Auflösung nicht neutral sein, sondern freies Ammoniak oder freie Säure enthalten, so ermittelt man zuerst die zur Herstellung der neutralen Reaction erforderliche Menge Säure oder Natronhydrat, und verfährt dann auf die angegebene Weise.

Digitized by Google

Bestimmung des Ammoniaks durch Ueberführung in Chlorammonium. — Eine Lösung, die freies Ammoniak, oder Ammoniaksalze mit schwachen, leichtflüchtigen Säuren enthält, wie z. B. Kohlensäure oder Essigsäure, übersättigt man etwas mit Chlorwasserstoffsäure und dampft auf einem Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Den Rückstand kann man noch einmal mit einigen Tropfen Wasser befeuchten und nochmals eintrocknen, um alle freie Säure zu verjagen, und darauf entweder wägen, oder meistens bequemer mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach Zusatz von einigen Tropfen chromsauren Kalis titriren (S. 587). Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dafs man das Chlorammonium nicht länger auf dem Wasserbade erwärmen mufs, als zum Verjagen der überschüssigen Säure nothwendig ist, weil sich dabei etwas Chlorammonium verflüchtigt. Bei mehrstündigem Trocknen kann der dadurch bewirkte Fehler einige Milligramme betragen. Soll das Chlorammonium gewogen werden, so reibt man das Innere des Gefäfses mit Oel ein und putzt es mit einem trocknen Tuche aus, bevor man die Lösung hineinbringt.

Bestimmung des Ammoniaks als Ammoniumplatinchlorid. — Man setzt zu der Auflösung, falls diese das Ammoniak nicht schon als Chlorammonium enthält, Chlorwasserstoffsäure und darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs. Nachdem die Lösung auf einem Wasserbade bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft ist, setzt man allmälig ätherhaltigen Alkohol hinzu, wodurch das Ammoniumplatinchlorid vollständig abgeschieden wird, welches man filtrirt und mit dem ätherhaltigen Alkohol auswäscht, bis das Filtrat vollständig farblos ist. Man kann das Salz bei 100° trocknen und wägen, in welchem Falle man ein gewogenes Filter anwendet, oder durch Glühen in metallisches Platin überführen und dieses wägen. Die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln sind schon S. 224 angegeben. — Es läfst sich auf diese Weise das Ammoniak in vielen Salzen bestimmen, deren Säuren in ätherhaltigem Alkohol löslich sind, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure. In Jodammonium kann indessen das Ammoniak so nicht bestimmt werden, und es läfst sich das Jodammonium auch nicht durch Chlorwasser in Chlorammonium überführen, wie das Jodkalium in Chlorkalium.

Bestimmung des Ammoniaks aus dem Volumen des in demselben enthaltenen Stickstoffs. — Die Ammoniaksalze sowohl, als die durch Einwirkung von Ammoniak auf andere Substanzen entstehenden Verbindungen werden durch Glühen mit Kupferoxyd unter Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt, und das letztere kann ganz nach dem S. 790 angegebenen Verfahren bestimmt werden.

Die Entwickelung des Stickstoffgases aus Ammoniaksalzen kann

Digitized by Google

indessen noch nach einer anderen Methode bewirkt werden, die bequem und schnell auszuführen ist, und eine, wenn auch weniger genaue Messung des Stickstoffgases zuläfst. Die ammoniakalischen Salze werden bei Gegenwart von starken Basen durch Chlor oder durch Lösungen von unterchlorichtsauren Alkalien oder alkalischen Erden zerlegt. Man kann zu diesen Versuchen sich einer concentrirten Lösung des gewöhnlichen Chlorkalks bedienen, nur darf dieselbe nicht filtrirt worden sein, sondern mufs suspendirtes Kalkerdehydrat enthalten. Wirksamer noch ist nach Knop eine Lösung von unterchlorichtsaurem Natron mit einem Zusatze von Brom; etwa 2 bis 3 Gramm auf ein Liter der Lösung, welche dann mit Natronhydrat stark versetzt werden mufs. Man kann auf verschiedene Weise das Volum des Stickstoffgases sammeln und bestimmen. Wöhler hat, um dasselbe für praktische Zwecke zu bestimmen, vorgeschlagen, das Volumen von Wasser zu messen, welches von dem entwickelten Gase verdrängt wird. Es kann dies in folgendem Apparate geschehen. Auf eine etwa 250 CC. fassende Flasche wird ein doppelt durchbohrter Stöpsel gepafst. Durch die eine Durchbohrung geht ein unten aufwärts umgebogenes Glasrohr bis auf den Boden der Flasche. Oberhalb des Stöpsels ist das Glasrohr erst horizontal und etwas von dieser Biegung entfernt wieder senkrecht nach unten gebogen. Der letztere Schenkel ist etwas kürzer als der erste in der Flasche befindliche. In die zweite Durchbohrung steckt man eine enge Glasröhre, die mit einem Wachspfropfen verschlossen werden kann. Die Flasche wird halb mit der Lösung des Chlorkalks oder der des unterchlorichtsauren Natrons gefüllt; man wägt darauf die zu untersuchende Verbindung in einem kleinen Gläschen ab, welches senkrecht auf der Flüssigkeit schwimmen mufs, was man leicht durch einige Schrotkörner bewirken kann, die man in das Gläschen legt. Nachdem der Kork mit den Röhren luftdicht aufgesetzt und die Mündung der kleinen, vorher geöffneten Röhre wieder mit Wachs verschlossen worden ist, wird die Flasche bewegt, damit das kleine Gefäfs umfällt und untersinkt. Es fliefst dann aus der Glasröhre dem Volum nach eben so viel Flüssigkeit aus, als sich aus der Verbindung Stickstoffgas entwickelt. Wenn die Flüssigkeit in einem graduirten Cylinder, in welchem die Glasröhre bis auf den Boden hinabführt, nicht mehr zunimmt, bringt man durch Senken des Cylinders den Stand der Flüssigkeiten in der Flasche und im Cylinder in gleiche Höhe, nimmt den Wachspfropfen ab, zieht den Kork heraus und läfst die noch die Glasröhre erfüllende Flüssigkeit zu der im Cylinder laufen, worauf man das Volum derselben bestimmt. — Wöhler bestimmt auf diese Weise den Stickstoffgehalt im Guano, wobei zu bemerken ist, dafs auf diese Weise nicht nur das Ammoniak im Guano Stickstoffgas abgiebt,

Digitized by Google

sondern auch die stickstoffhaltigen organischen Materien in demselben.

Die Entwickelung und das Messen des Stickstoffgases kann man auch in einem ähnlichen Apparate vornehmen, wie ihn Scheibler zur Bestimmung der Kohlensäure anwendet (S. 787). Die Flasche mit dem Kautschuckbeutel kann hierbei ausgeschaltet werden. Der in der Lösung absorbirt bleibende Stickstoff wird vernachlässigt, und die Dampfspannung der Lösungen vor und nach der Zersetzung wird gleich der des Wassers gesetzt.

Bestimmung des Ammoniaks aus dem Glühverlust. — Alle ammoniakalischen Salze mit flüchtigen Säuren können vollständig durch Glühen verflüchtigt, und so von anderen Salzen, die nicht flüchtig sind, getrennt werden. Man bedient sich dieser Methode sehr häufig, um durch den Glühverlust die Menge des ammoniakalischen Salzes zu bestimmen. Manche ammoniakalische Salze verflüchtigen sich unzersetzt, andere werden dabei zersetzt. Von letzteren werden mehrere durch die erste Einwirkung der Hitze in saure Salze verwandelt, deren Verflüchtigung man befördert, wenn man ein kleines Stück von kohlensaurem Ammoniak neben das Salz legt, und dann erhitzt. Sollte dadurch ein zu starkes Brausen entstehen, so legt man das kohlensaure Ammoniak auf ein kleines Platinblech, nnd bringt dies in den Platintiegel.

Man mufs bei der Verjagung der ammoniakalischen Salze durch Glühen oft mit vieler Vorsicht verfahren. Wendet man dabei eine zu hohe Temperatur an, so können kleine Mengen der Salze sich verflüchtigen, welche bei Anwendung einer etwas geringeren Hitze vollständig zurückbleiben. Es ist dies namentlich der Fall, wenn Chlorammonium von anderen alkalischen Chlormetallen durch Erhitzen verjagt werden soll. In diesem Falle gelingt diese Trennung gewöhnlich ganz vollständig, wenn man die Flamme, wodurch der Tiegel erhitzt werden soll, erst durch ein oder zwei Drathnetze schlagen läfst.

In der ammoniakalischen Verbindung kann man die Menge des Ammoniumoxyds durch Glühen mit einer wasserfreien starken Base bestimmen, wenn die Säure der Verbindung sich mit dieser Base zu einem feuerbeständigen Salze verbindet.

Man wendet als Base gewöhnlich Kalkerde an, die man durch Glühen in einem Platintiegel vermittelst eines kleinen Gebläses von allen Spuren von Kohlensäure und von Wasser befreien kann. Weniger zweckmäfsig ist frisch geglühtes Bleioxyd anzuwenden, da dasselbe durch das Ammoniak leicht etwas reducirt wird; auch kann dann das Glühen nicht im Platintiegel bewirkt werden. Magnesia darf zur Zersetzung nicht gewählt werden.

Man mengt die gewogenen Mengen des ammoniakalischen Salzes

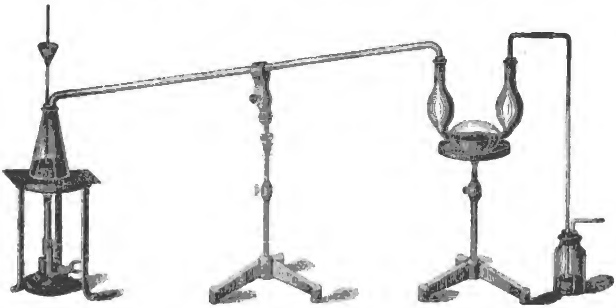
Digitized by Google

und der Kalkerde im Platintiegel genau zusammen, und glüht erst bei schwacher und sodann bei stärkerer Hitze. Man kann die Austreibung des Ammoniaks sehr befördern, wenn man das Gemenge mit etwas Wasser befeuchtet, was aber mit vieler Vorsicht geschehen mufs. Das Glühen wird zuletzt durch ein kleines Gebläse unterstützt, um die letzten Spuren des Wassers und die während des schwachen Glühens etwa aufgenommene Kohlensäure zu verjagen.

Wenn man diesen Versuch in einer kleinen Retorte anstellt, so tritt der unangenehme Umstand ein, dafs zur gänzlichen Austreibung des Wassers und des Ammoniaks eine solche Hitze erforderlich ist, dafs das Glas der Retorte dabei leicht erweicht.

Wie aufserordentlich geringe Mengen Ammoniak durch Schätzung der Färbung ermittelt werden können, ist S. 847 angegeben.

Trennung des Ammoniaks von anderen Substanzen durch Destillation nach Zusatz von starken Basen. — Die Zersetzung der Ammoniak-Verbindungen geschieht am besten durch eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat. Falls in der Verbindung reducirende Substanzen enthalten sind, wie z. B. Eisenoxydul, mufs das Alkali frei von Salpetersäure sein (S. 829). Die Destillation läfst sich in fast allen Fällen in dem nachstehend abgebildeten Apparate ausführen. Das den Kochkolben mit dem Absorptions-Apparat ver-



bindende Glasrohr ist so weit, dafs sich keine kurzen Wassercylinder darin hinaufschieben (7 mm innerer Durchmesser genügen hierzu), etwas aufwärts gerichtet, und an dem im Kolben befindlichen Ende schräg abgeschnitten. Der Trichter geht bis nahe auf den Boden, ist unten etwas aufwärts gebogen, und wird durch ein Glasstäbchen mit übergeschobenem Schlauch verschlossen. In den Absorptions-Apparat, den man wegen der überdestillirenden Flüssigkeitsmenge nicht zu klein wählen darf, bringt man Wasser und die zur Bindung des Am-

Digitized by Google

moniaks bestimmte Säure, im Ganzen nicht mehr Flüssigkeit, als eben zur Absperrung der mittleren Kugel nothwendig ist. Die mit diesem Apparate verbundene kleine Waschflasche enthält Quecksilber und dient dazu, die besonders bei lebhafter Destillation zuweilen heftige Bewegung der Absorptionsflüssigkeit zu moderiren. Zur Bindung des Ammoniaks bringt man in den Absorptions-Apparat entweder eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure, falls das Ammoniak durch Titriren mit Hülfe von Lackmus oder Curcuma bestimmt werden soll, oder verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wenn man das Ammoniak in Chlorammonium oder Ammoniumplatinchlorid überführen will, in beiden Fällen aber nur so viel Säure, dafs dieselbe sicher zur Neutralisation des erwarteten Ammoniaks ausreicht.

Nachdem die zu untersuchende Substanz in den Kolben gebracht, und der Apparat zusammengestellt ist, läfst man durch den Trichter die Lösung von Kalihydrat einfliefsen, schliefst denselben und erhitzt die Flüssigkeit zum lebhaften Sieden, so dafs die erste Kugel des Absorptions-Apparats nach einiger Zeit siedend heifs wird. — Die Flüssigkeit siedet im Allgemeinen um so ruhiger und schäumt um so weniger, je geringer die Menge des freien Alkalihydrats ist, weshalb man nur in dem Falle einen grofsen Ueberschufs desselben anwendet, wenn dies zur vollständigen Zersetzung der Substanz nothwendig ist. Es ist besonders dann zu empfehlen, den Kolben nicht zu klein zu wählen. In Wasser unlösliche Verbindungen löst man häufig zweckmäfsig vorher in etwas Säure auf. Verbindungen, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Metallsalze entstanden sind, werden meistens leichter zersetzt, wenn man dem Alkalihydrat etwas Schwefelnatrium zufügt. — Das Ammoniak ist vollständig übergeführt, wenn etwa $\frac{1}{3}$ des anfänglichen Volumens der Flüssigkeit überdestillirt ist, man läfst den Kolben etwas abkühlen, öffnet den Trichter, nimmt den kälter gewordenen Apparat auseinander, und behandelt die in dem Absorptions-Apparat befindliche Flüssigkeit, wie es S. 867 oder S. 868 angegeben ist.

Bedient man sich zur Destillation des Ammoniaks eines ähnlichen Apparats, wie zur Destillation der Salpetersäure (S. 822), so ist es nur durch vorsichtiges Operiren zu vermeiden, dafs etwas Flüssigkeit überspritzt.

Wenn die ammoniakalischen Salze mit stickstoffhaltigen Substanzen gemengt sind, welche durch eine concentrirte kochende Lösung von Alkalihydrat zersetzt werden, und dann auch Ammoniak entwickeln, so kann man nach Schlösing aus dem ammoniakalischen Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Ammoniak austreiben, wenn man die Lösung mit einer hinlänglichen Menge von einer Lösung einer alkalischen Base mengt, und das Ganze 48 Stunden stehen

läfst. Man bringt die das ammoniakalische Salz enthaltende Flüssigkeit, die, wenn sie 0,1 bis 1,0 Gramm Ammoniak enthält, nicht mehr als 25 bis 35 CC. betragen mufs, in ein flaches Gefäfs mit niedrigen Rändern, und mit einem Durchmesser von ungefähr 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, der mit Quecksilber gefüllt ist. In die Flüssigkeit bringt man einen Dreifufs von Glasstäben, setzt auf denselben eine flache Schale, welche Normal-Schwefelsäure enthält, und stürzt über das Ganze eine Glocke oder auch nur ein gröfseres Glas. Man hebt darauf diese so weit es nöthig ist auf einer Seite, und bringt eine etwas concentrirte Lösung von Alkalihydrat oder Kalkmilch vermittelst eines Hebers zu der ammoniakalischen Lösung, drückt die Glocke schnell nieder, und beschwert sie durch eine Platte von Stein oder Metall, damit sie im Quecksilber stehen kann. Man läfst das Ganze 24 bis 48 Stunden stehen, hebt dann die Glocke auf und bringt ein gewöhnliches Lackmuspapier in dieselbe. Bleibt dasselbe roth, so ist alles ausgetriebene Ammoniak von der Schwefelsäure absorbirt worden, sonst mufs die Glocke wieder aufgesetzt werden. In der Schwefelsäure wird darauf der absorbirte Ammoniakgehalt maafsanalytisch bestimmt.

Besser ist eine tubulirte Glocke anzuwenden, die man luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufsetzen kann. Unter diese bringt man zuerst das flache Gefäfs mit Normal-Schwefelsäure, und in diese auf einem gläsernen Dreifufs das Gefäfs mit der Lösung des ammoniakalischen Salzes. Der Tubus der Glocke ist mit einem Korke verschlossen, durch welchen ein Trichter mit langem Halse geht, der unten zu einer Spitze ausgezogen ist und der durch einen Glasstab mit einem Guttapercha-Pfropfen luftdicht verschlossen werden kann. Durch den Trichter läfst man vorsichtig eine concentrirte Lösung von Alkalihydrat sehr langsam fliefsen, indem man den Glasstab etwas lüftet.

Auf diese Weise bestimmt man z. B. die Menge des Ammoniaks in einem ammoniakalischen Salze, im Harne und in Düngerarten, deren stickstoffhaltige Beimengungen bei gewöhnlicher Temperatur durch eine starke Base nicht zersetzt werden. — Auch zur Bestimmung äufserst geringer Mengen Ammoniak ist dies Verfahren zu empfehlen. Man bringt dann nur einige CC. $\frac{1}{20}$ normaler Schwefelsäure auf einem Uhrglase unter die Glocke.

Trennung des Ammoniaks durch Zersetzung der ammoniakalischen Salze auf trocknem Wege. — Vermittelst des Natronkalks kann man auf die Weise das Ammoniak in seinen Salzen, wenigstens in denen, in welchen es beim Erhitzen nicht zersetzt wird, bestimmen, wie in stickstoffhaltigen Körpern den Stickstoffgehalt als Ammoniak (S. 799). Da aber beim Mengen des Natronkalks mit dem ammoniakalischen Salze schon bei gewöhnlicher

Temperatur Ammoniak frei wird und verloren gehen kann, so mufs dasselbe unterbleiben. Man legt in die Röhre zuerst eine kleine Schicht Natronkalk, sodann das ammoniakalische Salz und vor dasselbe eine grofse Schicht von Natronkalk, worauf man sogleich die Röhre mit der Vorlage verbindet. Man bringt zuerst die vordere Schicht des Natronkalks zum Rothglühen, erhitzt dann das hintere Ende bei der Spitze vorsichtig und schreitet damit langsam vor, bis die ganze Röhre zum Glühen gebracht worden ist. Erhitzt man die Stelle, wo das ammoniakalische Salz liegt, zu rasch, so könnte etwas von demselben sich verflüchtigen, ohne von der vorderen Lage des rothglühenden Natronkalks zersetzt zu werden.

Statt des Natronkalks kann man hierbei auch gebrannten Kalk (gebrannten Cararischen Marmor) anwenden, und eben so verfahren. Es ist indessen zweckmäfsig, denselben nicht im ganz wasserfreien Zustand, sondern als trocknes Hydrat anzuwenden, weil durch die Anwesenheit des Wassers die Zersetzung ungemein erleichtert wird.

Versuche haben bewiesen, dafs bei der Hitze, welche zur Zersetzung des ammoniakalischen Salzes nothwendig ist, kein Ammoniak zersetzt wird. Man erhält die ganze Menge desselben als Chlorammonium durch Abdampfung der Flüssigkeit der Vorlage.

Auf ähnliche Weise wie die Ammonium- und Ammoniumoxydsalze werden auch die Amidverbindungen zersetzt. Es kann aber bei Zerlegung derselben der Natronkalk nicht durch wasserfreie Kalkerde, sondern nur durch Kalkerdehydrat ersetzt werden. Manche Amidverbindungen entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben mit starken wasserhaltigen Basen gar kein Ammoniak, so dafs ein Mengen der Verbindung mit Natronkalk stattfinden kann, was immer zweckmäfsig ist, da die Amidverbindungen sich schwerer durch die Hydrate der starken Basen zersetzen lassen, als die ammoniakalischen Salze.

Bestimmung des Wassers in den ammoniakalischen Salzen. — Wenn die Salze des Ammoniums und des Ammoniumoxyds durch wasserfreie Basen zersetzt werden, so ist es aufserordentlich schwer, die Menge des erzeugten Wassers genau zu bestimmen, da Wasserdampf und Ammoniakgas sich durch Absorptionsmittel nicht vollständig trennen lassen. Leitet man die beiden Gase durch eine mit Kalihydrat gefüllte Glasröhre, so scheint immer mit dem Wasser auch etwas Ammoniak absorbirt zu werden. Man kann in einem solchen Falle die Summe des Ammoniaks und Wassers bestimmen, indem man die Gase durch eine gewogene Röhre leitet, die mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthält. Wird das Ammoniak nun in der Substanz durch einen besonderen Versuch bestimmt, so ergiebt sich die Menge des Wassers aus der Differenz. Als wasser-

Digitized by Google

freie Base benutzt man hierzu wasserfreie Kalkerde; Magnesia darf man nicht nehmen, weil dieselbe beim Glühen Chlorwasserstoffsäure oder schweflichte Säure nicht vollständig absorbirt.

Trennung des Ammoniaks von anderen Substanzen vermittelst Platinchlorid. — Wie das Kali kann auch das Ammoniak auf die in den Zusätzen angegebene Weise durch Platinchlorid von vielen anderen Substanzen getrennt werden. Man bestimmt dann die in dem Niederschlag enthaltene Menge Platin, um daraus das Ammoniak zu berechnen. Wenn neben dem Ammoniak Kali vorhanden ist, so bestimmt man in dem Niederschlage das Platin und das Chlorkalium. Zieht man die dem letztern entsprechende Menge Platin von dem gefundenen ab, so bleibt das dem Ammonink entsprechende Platin übrig.

Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen in ihrer Auflösung in Wasser, wie auch die Trennung desselben von einander, ist schon im Vorhergehenden erörtert worden.

Ist Chlorwasserstoffgas von anderen Gasen zu trennen, so kann man sich dazu einer Kugel von Kalihydrat bedienen, wenn keine anderen sauren Gase zugegen sind. Ist dies der Fall, so läfst sich zwar die Analyse vollständig ausführen, aber immer mit einiger Schwierigkeit, wenn das Volum des Chlorwasserstoffgases gegen das der anderen Gase überwiegend grofs ist.

Ist dasselbe von Kohlensäure-, Schwefelwasserstoff-, oder Schweflichtsäuregas zu trennen, so mufs das Gemenge durch eine Kugel von Phosphorsäure getrocknet werden. Eine solche Kugel kann man sehr leicht auf die Weise darstellen, dafs man einen an einem Ende mehrfach umgebogenen Platindraht in glühend flüssige Phosphorsäure taucht, und den erkalteten daran anhängenden Tropfen der Phosphorsäure so lange in der zähen erkaltenden Masse umrührt, bis er eine Kugelgestalt und die Gröfse einer starken Erbse angenommen hat.

Nach dem Trocknen des Gasgemenges kann man das Chlorwasserstoffgas durch eine Kugel von geschmolzenem Wismuthoxyd oder durch Zinkoxyd absorbiren lassen, welches man im feuchten Zustande um das Ende eines Platindrahtes zu einer Kugel geformt, und dann durch eine Lampe geglüht hat. Allein man erhält durch das erstere eine etwas zu kleine, durch das letztere eine etwas zu grofse Absorption. Genauer werden die Resultate durch Anwendung eines Salzes, das Krystallwasser enthält. Schwefelsaure Magnesia, Borax, besonders aber schwefelsaures Natron, eignen sich zu diesem Zwecke. Man biegt das Ende eines Platindrahtes zu einem Knäuel zusammen und bildet darum eine möglichst kleine Kugel des Salzes, indem man das

Digitized by Google

kleine Drahtknäuel wiederholt in das in seinem Wasser geschmolzene Salz eintaucht. Ist nur wenig Chlorwasserstoff vorhanden, so giebt diese Methode ein scharfes Resultat; ist dagegen eine gröfsere Menge zu absorbiren, so tritt leicht der Fall ein, dafs das Krystallwasser des schwefelsauren Natrons so viel Chlorwasserstoff aufnimmt, dafs es zu einer Flüssigkeit zerfliefst, welche die Ablesung erschwert, und aus welcher eine kleine Menge von Chlorwasserstoffgas mit den Wasserdämpfen verdunstet. Ist dies der Fall, so mufs man von Neuem vermittelst einer Phosphorsäurekugel austrocknen, und die Absorption durch schwefelsaures Natron wiederholen, und abermals mit Phosphorsäure trocknen. Besser ist es aber immer, sogleich eine dem zu absorbirenden Chlorwasserstoff entsprechende Menge von schwefelsaurem Natron in Form einer Kugel in das Eudiometer zu bringen. — Nach Entfernung des Chlorwasserstoffs werden die übrigen Bestandtheile des Gasgemenges bestimmt (Bunsen).

Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle, und Trennung derselben von anderen Gasarten. — Die gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle können theils durch Oxydation vermittelst Sauerstoffgas ihrer quantitativen Zusammensetzung nach bestimmt, theils durch Absorptionsmittel aus einem Gasgemenge weggenommen werden, wodurch sich ihr Volumen ergiebt. Die Oxydation durch Sauerstoff geschieht entweder durch Leiten des Gases über glühendes Kupferoxyd oder durch Verpuffen im Eudiometer. Im erstern Fall wird das entstehende Wasser und die entstehende Kohlensäure gewogen, im letztern Fall werden die Volumänderungen gemessen.

Die Verbrennung des Gases zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wird so ausgeführt, wie es später bei der Analyse der (gasförmigen) organischen Substanzen angegeben ist. — Die Verbindungen von Kohle mit Wasserstoff vom festen oder flüssigen Aggregatzustande werden ebenfalls wie organische Substanzen zerlegt.

Um den Stickstoff in einem Gase, z. B. dem Leuchtgase, zu bestimmen, leitet man durch eine mit Kupferoxyd gefüllte glühende Röhre Kohlensäure, bis dieselbe fast vollständig von Kalilauge absorbirt wird (S. 792), und führt dann auf die S. 834 beschriebene Weise ein gemessenes Volumen des Gases in die Leitungsröhre. Die austretenden Gase, Kohlensäure und Stickstoff, werden über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen, wie bei der Bestimmung des Stickstoffs angegeben ist.

Die Untersuchung der Gase durch Messung der Volume ist ausführlich behandelt in den gasometrischen Methoden von R. Bunsen.

Das Messen der Gase und das Verbrennen derselben geschieht

Digitized by Google

in einem Eudiometer. Ein solches besteht aus einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohre von 600 bis 1000^{mm} Länge und 19 bis 25^{mm} innerem Durchmesser, auf welcher eine Millimetertheilung eingeätzt ist. Am zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberliegenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dafs sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 3 Millimeter einander nähern. Die Röhre ist auf ihrer ganzen Länge möglichst gleich weit, und die Dicke des Glases überschreitet nicht 1,5^{mm}. Das Calibriren geschieht durch auf einander folgendes Einmessen gleicher Quecksilbermengen und jedesmaliges Ablesen des Standes des Quecksilbers. — Zur Bestimmung des Meniskus giefst man etwas Wasser auf und läfst dann ein wenig Chlorwasser zufliefsen. Ein Stückchen Cyankalium stellt den Meniskus wieder her. — Zum Füllen des Eudiometers mit Quecksilber giefst man dieses ein durch eine bis auf den Boden des Eudiometers reichende Glasröhre mit unten sehr stark verengter Oeffnung; die Röhre mufs so weit sein (7^{mm}), dafs Quecksilber und Luft in derselben an einander vorbeifliefsen, in das obere Ende steckt man einen ausgezogenen Trichter.

Wird Elaylgas (ölbildendes Gas) mit dem 3fachen Volum Sauerstoff gemischt, der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge, und in einem Eudiometer entzündet, so ist die Explosion so gewaltig, dafs das Eudiometer zertrümmert wird, und auch bei dem Verbrennen von Grubengas (leichtem Kohlenwasserstoffgas) ist ein Zerspringen immer zu befürchten. Diese Gefahr hört auf durch hinreichenden Zusatz eines nicht verbrennbaren Gases, indem dadurch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung verzögert wird. Fügt man zu viel des Gases hinzu, so findet keine Verpuffung mehr statt. Dieser Punkt ist bei Knallgas erreicht, wenn etwas mehr als $\frac{5}{6}$ des ganzen Volums aus dem indifferenten Gase bestehen. Man kann zu dieser Verdünnung Sauerstoff nehmen, soll aber die zur Verbrennung nöthige Menge Sauerstoff bestimmt werden, so nimmt man atmosphärische Luft, dieselbe enthält nach Bunsen 0,7904 Volum Stickstoff und 0,2096 Volum Sauerstoff.

Bei einem Gehalt eines Gasgemenges an Stickstoff ist aber zu beachten, dafs beim Verbrennen ein Theil des Stickstoffs zu Salpetersäure oxydirt wird, so lange das Volumen des indifferenten Gases weniger beträgt, als $\frac{3}{5}$ der ganzen Mischung (Bunsen). Das Volumen des eigentlich explosiven Gasgemenges mufs daher mehr als $\frac{1}{6}$ und weniger als $\frac{2}{5}$ des ganzen Gasvolums ausmachen.

Nachdem man das passende Volumen des zu untersuchenden Gases in das Eudiometer gebracht und es vollständig mit Wasserdampf gesättigt hat (S. 772), macht man die nöthigen Ablesungen (S. 771),

Digitized by Google

bringt reines Sauerstoffgas, entwickelt durch Erhitzen von chlorsaurem Kali in einer kleinen Retorte, hinein, mifst wieder, und läfst zum Verdünnen reine atmosphärische Luft eintreten. Die Menge Sauerstoff und Luft, welche man zuzufügen hat, ergiebt sich aus dem oben Angeführten und der meistens bekannten Beschaffenheit des Gases. — In manchen Fällen kann man entweder nur Sauerstoff oder nur Luft nehmen, und man erspart dann eine Ablesung. So nimmt Bunsen zur Analyse des Elaylgases etwa das 20fache Volumen Luft. —

Nach nochmaliger Ablesung stellt man das Eudiometer auf eine dicke, vorher unter dem Quecksilber abgeriebene Kautschuckplatte in der Wanne recht fest und läfst einen Moment (es kann sonst Salpetersäure gebildet werden) vermittelst eines kleinen Inductions-Apparates einen Funken durch die Platindrähte schlagen. Nach Fortnahme der Platte und Ausgleichung der Temperatur liest man ab, läfst die Kohlensäure und das Wasser durch Kalihydrat (S. 772) absorbiren, und liest wieder ab. Die Bestimmung des noch vorhandenen Sauerstoffs geschieht am besten dadurch, dafs man reinen trocknen Wasserstoff eintreten läfst, abliest, auf angegebene Weise verpufft und wieder abliest. Es mufs so viel Wasserstoffgas zugesetzt werden, dafs dasselbe ausreicht, sowohl allen Sauerstoff in Wasser überzuführen, als auch das S. 877 angegebene Verhältnifs zwischen Knallgas und indifferentem Gas herzustellen. Man bereitet es elektrolytisch, indem man zum positiven Pol flüssiges Zinkamalgam nimmt.

Sollte beim Durchschlagen eines Inductionsfunkens nicht sofort eine Explosion erfolgen, so macht man das Gasgemenge durch etwas elektrolytisch entwickeltes Knallgas entzündbar.

Die Versuche müssen in einem Zimmer ausgeführt werden, dessen Temperatur nur geringe und nicht plötzliche Schwankungen erleidet, und bei den Messungen selbst ist die gehörige Vorsicht zu beachten. Man kann sie vornehmen, sobald in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde die einzelnen Gröfsen sich nicht mehr merklich ändern, oder doch die stattgefundenen Aenderungen einander entsprechen. — Schwankungen der Zimmertemperatur lassen sich übrigens dadurch unschädlich machen, dafs man das Eudiometer mit einem Glasmantel umgiebt und diesen mit Wasser von der Zimmertemperatur anfüllt.

Wenn man die beobachteten Gasvolumina mit Hülfe der zugehörigen Messungen auf trocknes Gas, 0^0 und 1000^{mm} Druck reducirt, so erhält man sieben Gröfsen, die der Reihenfolge ihrer Bestimmung nach mit v_1 bis v_7 bezeichnet werden mögen. Es ist also das reducirte Volum des zu untersuchenden Gases $= v_1$, nach Zusatz von Sauerstoff $= v_2$, nach Zusatz von Luft $= v_3$, nach der Explosion $= v_4$, nach der Absorption der Kohlensäure und des Wassers $= v_5$, nach Zusatz von Wasserstoff $= v_6$, nach der Explosion $= v_7$. An

Digitized by Google

den beiden Gröfsen v_4 und v_7 bringt man eine kleine Correction an wegen des Volumens des gebildeten Wassers. Man kann diese im Allgemeinen gleich setzen — 0,0005 multiplicirt mit $(v_3 - v_4)$ oder $(v_6 - v_7)$.

Weifs man über das zu untersuchende Gas nichts Näheres, als dafs es aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff besteht, so läfst sich die erste der gemessenen Gröfsen nicht zur Aufstellung einer Gleichung verwenden, ohne eine neue Unbekannte, z. B. das specifische Gewicht, einzuführen. Die übrigen 6 Gröfsen liefern 6 Gleichungen, aus denen sich aufser den 3 zugesetzten Gasen, — Sauerstoff, Luft und Wasserstoff — der Kohlenstoff und der Stickstoff der Substanz berechnen lassen, während Sauerstoff und Wasserstoff unbestimmt bleiben. Eine zur Berechnung derselben erforderliche siebente Gleichung liefert die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gases, oder die Ermittelung des bei der ersten Explosion gebildeten Wassers. Die letztere kann dadurch ausgeführt werden, dafs man das Eudiometer mit einem Glasmantel umgiebt und durch den Zwischenraum die Dämpfe von siedendem Wasser leitet, um alles Wasser in Dampf überzuführen.

In den meisten Fällen ist es aber bekannt, welche Gase in dem Gasgemenge enthalten sein können, und es läfst sich dann das Volumen der einzelnen Gase aus den bestimmten 7 Gröfsen berechnen, so lange nicht mehr als 4 Gase vorhanden sind, und sich nicht aus 2 oder 3 derselben ein Gemenge herstellen läfst, welches gleiches specifisches Gewicht und gleiche Zusammensetzung mit einem der Gase hat. Besteht das Gasgemenge aus Grubengas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so ist das reducirte Volumen:

von $CH_4 = - v_1 + 0{,}7904\, v_2 - 0{,}12373\, v_3 + \frac{1}{3} v_5 - \frac{1}{3} v_6 + \frac{1}{3} v_7$,

„ $CO = + v_1 - 0{,}7904\, v_2 + 0{,}12373\, v_3 + v_4 - \frac{4}{3} v_5 + \frac{1}{3} v_6 - \frac{1}{3} v_7$,

„ $H = + v_1 - 0{,}7904\, v_2 + 0{,}79040\, v_3 - v_4 + \frac{1}{3} v_6 - \frac{1}{3} v_7$,

„ $N = + 0{,}7904\, v_2 - 0{,}79040\, v_3 + v_5 - \frac{1}{3} v_6 + \frac{1}{3} v_7$.

Aus diesen Gleichungen läfst sich direct ersehen, welchen Einflufs ein Fehler in der Bestimmung der einzelnen Gröfsen auf die Bestimmung der Menge eines der einzelnen Gase ausübt.

Enthält ein Gasgemenge mehr als 4 Gase, so würde es zwar im Allgemeinen möglich sein, durch die Bestimmung des gebildeten Wassers noch eine weitere Gleichung zu gewinnen, so dafs sich 5 Gase bestimmen lassen, es ist dann aber meistens vorzuziehen, diese Analyse gemengter Gase, wie z. B. des Leuchtgases, in zwei Theile zerfallen zu lassen, in die Trennung der absorbirbaren Gase durch geeignete Absorptionsmittel, und in die Bestimmung der brennbaren Gase durch Verbrennung mit Sauerstoff.

Die Absorptionsmittel müssen bei quantitativen Gasanalysen nicht

Digitized by Google

als Flüssigkeiten angewandt werden. Ihre gröfsere oder geringere Absorptionsfähigkeit für die meisten Gase, die Schwierigkeit, sie nach beendeter Absorption wieder zu entfernen, ferner die meistens nicht genau in Rechnung zu bringende Tension ihrer Dämpfe, und endlich die Unmöglichkeit, über einer am Glase adhärirenden Flüssigkeitsschicht ein Gasvolumen genau zu messen, geben zu einer so grofsen Menge nicht zu beseitigender Fehler Veranlassung, dafs man auf Flüssigkeiten bei sehr genauen Versuchen Verzicht leisten mufs. Dafs aber bisweilen flüssige Absorptionsmittel bei verwickelten Untersuchungen sicherere Resultate geben können, als man sie durch Verbrennung vermittelst Sauerstoff erhalten kann, wird weiter unten gezeigt werden.

Bunsen wendet als Absorptionsmittel nur solche Substanzen an, welche die beiden sehr wesentlichen Bedingungen erfüllen, dafs sie ein möglichst geringes Volumen einnehmen, und dafs sie mit Leichtigkeit in das Eudiometer ein- und ausgeführt werden können. Jenem Zwecke entsprechen am vollkommensten kleine an einem Drahte befestigte Kugeln.

Die Trennung der absorbirbaren Gase und die Verbrennung können nicht wohl in einem Gefäfse vorgenommen werden. Denn gesetzt, man habe Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu trennen, so ist es nicht zu vermeiden, dafs von der eingeführten Kalihydratkugel kleine Mengen an der Innenseite des Eudiometers haften bleiben. Wollte man nun darauf in derselben Röhre das Kohlenoxydgas vermittelst Sauerstoffgas verbrennen, so würde von dem zurückgebliebenen Kali augenblicklich eine kleine Menge der neugebildeten Kohlensäure absorbirt werden, welche dann auf keine Weise mehr in Rechnung gebracht werden könnte.

Diesem Uebelstande begegnet Bunsen durch Anwendung einer besonderen kürzeren Mefsröhre von etwa 200^{mm} Länge (kürzer als die Quecksilberwanne), deren unteres Ende etwas seitwärts gebogen ist, so dafs ein Ausgufs entsteht. Diese Röhre dient zur successiven Trennung aller absorbirbaren Gase, namentlich der schweflichten Säure, der Kohlensäure, des Chlorwasserstoffgases, des Elaylgases, des Sauerstoffs und anderer. Erst wenn diese entfernt sind, wird der Rückstand, welcher aus Stickstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle und anderen verbrennbaren Gasen bestehen kann, in das zur Verbrennung bestimmte Eudiometer übergefüllt; übrigens braucht nur ein Theil des Rückstandes angewandt zu werden.

Man läfst in diese kurze Röhre, nachdem sie mit Quecksilber angefüllt und vorher mit einem Wassertropfen befeuchtet ist, so viel Gas eintreten, dafs es darin ein Volumen von etwa 100 bis 130 Millimeter Länge erfüllt.

Zunächst wird die Kohlensäure durch eine Kugel von Kalihydrat absorbirt (S. 771). Wenn Schwefelwasserstoffgas oder schweflichte Säure in gröfserer Menge vorhanden sind, so werden sie vorher auf die früher angegebene Weise (S. 773) entfernt. Ist die Menge dieser Gase nur sehr gering, so bestimmt man sie in einer gröfseren Menge des Gases (S. 884) und zieht sie von dem durch Kalihydrat absorbirten Gas ab. Es folgt dann die Entfernung des Elaylgases.

Zur Absorption desselben bedient sich Bunsen einer Mischung von etwa gleichen Theilen wasserfreier und gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Um dieselbe in geeigneter Form in das Eudiometer einzuführen, wendet man eine an Platindraht befestigte, damit imprägnirte harte Coakskugel an. Gleiche Theile von fein gepulverter Cannelkohle und Coaks knetet man mit Steinkohlentheer zu einem steifen Brei, formt daraus um das mehrfach umgebogene Ende eines Platindrahts eine Kugel und erhitzt diese allmälig in einer reducirenden Gasflamme zum heftigen Glühen. Taucht man die etwas erkaltete Kugel in Theer und wiederholt das Glühen, so kann man die Kugel von der gewünschten Porosität und Festigkeit erhalten. Noch warm wird sie in das die Schwefelsäure enthaltende Gefäfs eingetaucht, und durch zwei- oder dreimalige momentane Berührung mit der Säure gesättigt; doch darf man sie nicht zu viel Schwefelsäure aufsaugen lassen, weil sie sonst die Wände des Eudiometers zu sehr beschmutzen würde. Man führt die Kugel darauf unmittelbar unter Quecksilber in das Eudiometer ein, und läfst sie einige Stunden mit dem Gase in Berührung. Die von der mit Schwefelsäure imprägnirten Kohle ausgehende Entwickelung von schweflichter Säure, und die Tension der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure bewirken in der Regel anstatt der Raumverminderung eine Raumvergröfserung, und man verliert damit das gewöhnliche Kriterium für die Beendigung der Absorption. Wenn übrigens jene Kugel, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Gase in Berührung gewesen ist, beim Herausnehmen an der Luft noch weifse Dämpfe ausstöfst, so darf man versichert sein, dafs alles ölbildende Gas absorbirt ist, und mit ihm zugleich die Dämpfe von etwa vorhandenen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

Ehe man zur Messung des neuen Gasvolumens schreitet, müssen zuerst die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure und der schweflichten Säure entfernt werden. Beide Zwecke erreicht man zu gleicher Zeit durch eine Kugel von Kalihydrat. Enthält das Gasgemenge noch andere durch dasselbe absorbirbare Gase, so müssen diese vorher weggebracht werden.

Sodann mufs die Menge des im Gasgemenge enthaltenen freien Sauerstoffgases bestimmt werden, falls dasselbe vorhanden ist, da es

Digitized by Google

sich durch die spätere Verbrennung nur ermitteln läfst, wenn nicht auch Kohlenoxyd vorhanden ist. Die Entfernung des Sauerstoffs ist bequemer auszuführen, als die des Kohlenoxyds, und wird durch eine mit pyrogallussaurem Kali getränkte Coakskugel bewirkt, wie es später beim Sauerstoff angegeben ist.

Die Zusammensetzung des rückständigen Gases, welches aus Koklenoxydgas (wenn man dies nicht vorher durch Kupferchlorür entfernt hat), Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehen kann, wird durch Verbrennung mit Sauerstoff im grofsen Eudiometer ermittelt.

Es ist oben S. 880 angeführt worden, dafs durch flüssige Absorptionsmittel nicht die genauesten Resultate erhalten werden können. Wenn sie aber auch nur annähernde Resultate geben, so sind doch diese nur von 2 Messungen abhängig, und häufig ergiebt sich dadurch auch die Gegenwart gewisser Gase unzweideutig.

Es ist ferner anzurathen, in einem Theile des Gasgemenges, das durch Verpuffung vermittelst Sauerstoffs untersucht werden soll, und das neben Grubengas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas enthalten kann, Kohlenoxydgas oder Sauerstoffgas, die Menge des Kohlenoxydgases oder Sauerstoffgases durch Kupferchlorür oder Pyrogallussäure zu bestimmen.

Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Phosphor. Um in einem Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und von Wasserstoffgas die Menge des Phosphors und des Wasserstoffs zu bestimmen, leitet man das Gas zuerst durch eine kleine gewogene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die fein zertheiltes metallisches Kupfer (S. 833) enthält, und bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt ist. Das in dem Gase enthaltene Phosphorwasserstoffgas bildet Phosphorkupfer und freies Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas tritt aus dieser Röhre in eine zweite ähnliche gewogene Röhre, die wasserfreies Kupferoxyd enthält, und ebenfalls bis zum Rothglühen erhitzt ist; das dadurch gebildete Wasser wird in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen. Die Gewichtszunahme des metallischen Kupfers giebt die Menge des Phosphors, die des Wasserstoffs läfst sich sowohl aus der Gewichtsabnahme des Kupferoxyds als aus der Zunahme des Chlorcalciums berechnen. Das vorher durch Chlorcalcium (S. 774) getrocknete Gas wird auf die S. 834 angegebene Weise in die vorher mit trockner Kohlensäure gefüllten Röhren geleitet, es ergiebt sich dabei das Volumen des angewendeten Gases.

Das Volumen des in reinem Phosphorwasserstoffgase enthaltenen Wasserstoffgases (das anderthalbfache Volumen) kann auf folgende Weise ermittelt werden: Ein etwa 1 Meter langes oben zugeschmolzenes Glasrohr biegt man nahe an diesem Ende um etwas mehr als 90^0 herunter, bringt in diesen Theil etwas fein zertheiltes oxydfreies

Digitized by Google

metallisches Kupfer, schiebt in das Rohr einen langen, engen, dickwandigen Kautschuckschlauch bis nahe an die Biegung und stellt es aufrecht in eine Quecksilberwanne. Vermittelst eines T-förmigen Glasrohres verbindet man den Schlauch einerseits mit einem Apparate, der reines trocknes Wasserstoffgas liefert, andererseits mit einer Luftpumpe mit eingeschaltetem Quecksilberventil (S. 793). Durch wiederholtes Auspumpen und Füllen mit Wasserstoffgas entfernt man die Luft hinlänglich, pumpt aus und zieht den Schlauch aus dem Rohr. Nachdem man den Stand des Quecksilbers oben und unten festgestellt und die übrigen Messungen gemacht hat, leitet man das trockene Gas ein, macht die nöthigen Messungen und erhitzt nun das metallische Kupfer anhaltend, bis auch nach längerer Zeit keine Volumvergröfserung mehr stattfindet. Nach dem Erkalten mifst man zum dritten Male. Die von den Gasen eingenommenen drei Volume kann man schliefslich durch Ausmessen mit Quecksilber feststellen. Wenn das das Kupfer vor und nach dem Versuche wägt, so ergiebt sich auch die Menge des Phosphors.

Fester Phosphorwasserstoff kann auf dieselbe Weise untersucht werden. Man bringt eine gewogene Menge desselben in den Kopf der Röhre und darauf das metallische Kupfer. Das letztere wird zuerst erhitzt.

Will man in einem Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoff die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases bestimmen, so scheint man dies dadurch erreichen zu können, dafs man das trockene Gas über die Schwefelverbindungen des Kupfers, des Nickels, des Kobalts und des Eisens, oder über die Chlorverbindungen dieser Metalle leitet, während dieselben mäfsig erwärmt werden. Es soll dabei aller Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases Schwefel- oder Chlorwasserstoffgas bilden, der Phosphor Phosphormetalle, während das freie Wasserstoffgas bei der gelinden Hitze und dem Ueberschufs des Phosphorwasserstoffgases auf die Schwefel- oder Chlorverbindungen der genannten Metalle nicht einwirkt. Es reicht dann aus, nach vollständiger Zersetzung der gewogenen Schwefel- oder Chlorverbindung die Gewichtsänderung derselben festzustellen.

Um das Phosphorwasserstoffgas von Wasserstoffgas zu trennen, bringt man in eine gemessene Menge über Quecksilber eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Es wird dadurch in längerer Zeit alles Phosphorwasserstoffgas absorbirt, das rückständige Wasserstoffgas wird gemessen. — Soll zugleich das specifische Gewicht des Phosphorwasserstoffgases bestimmt werden, so läfst man das getrocknete Gasgemenge in einen ausgepumpten, nur wenig Wasserstoff enthaltenden Ballon treten und leitet dann noch etwa das doppelte Volumen durch. Das Gas tritt durch eine längere Röhre unter Queck-

Digitized by Google

silber aus. Den mit zwei gegenüberliegenden Hähnen versehenen Ballon von etwa 600 CC. Inhalt hat man vorher mit getrockneter Luft gefüllt gewogen. Nachdem die Temperatur constant geworden, zieht man das Rohr aus dem Quecksilber, schliefst die Hähne und wägt den Ballon. Man kühlt ihn dann durch etwas Aether ab, läfst schwefelsaures Kupferoxyd eintreten, und dadurch das Phosphorwasserstoffgas bei geschlossenen Hähnen absorbiren. Nach längerer Zeit öffnet man den Hahn unter Wasser von der Zimmertemperatur, taucht den Ballon so tief ein, dafs das Wasser inwendig und auswendig gleich hoch steht und schliefst den Hahn. Kennt man den Inhalt des Ballons, so braucht nur noch das Volumen der in demselben enthaltenen Flüssigkeit oder das des Gases bestimmt zu werden. Das letztere läfst sich dadurch ausmitteln, dafs man den Ballon in Quecksilber taucht, so viel Quecksilber einfliefsen läfst, bis gerade das Gas aus der Kugel verdrängt ist, und endlich das Quecksilber wägt.

Die Untersuchung des Phosphorwasserstoffgases durch Zusammenbringen mit Sauerstoffgas auszuführen, ist umständlich wegen der Selbstentzündlichkeit des Gases, wobei sich leicht Phosphor abscheidet, und wegen der Heftigkeit der Explosion.

Bestimmung der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Schwefel. — Die Menge des Schwefels und des Wasserstoffs in dem Gase kann durch Ueberleiten über erhitztes metallisches Kupfer und Kupferoxyd, oder durch Erhitzen mit metallischem Kupfer in einem gekrümmten Rohr ausgeführt werden auf dieselbe Weise, wie es S. 882 angegeben ist.

Will man das Volumen des Schwefelwasserstoffs in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man das Schwefelwasserstoffgas in einer Mefsröhre über Quecksilber durch eine Kugel von Kalihydrat, wie die Kohlensäure (S. 771) absorbiren lassen. Ist gleichzeitig Kohlensäure vorhanden, so bringt man eine mit Phosphorsäure getränkte Braunsteinkugel in das Gas, diese absorbirt das Schwefelwasserstoffgas, wie die schweflichte Säure (S. 502). — Soll nur das Schwefelwasserstoffgas bestimmt werden, so kann man in einem Glasballon mit zwei Hähnen (s. oben) oder in einer vermittelst eines doppelt durchbohrten Pfropfens mit zwei Glasröhren versehenen Flasche ein bestimmtes Volumen des Gases abmessen, das Gefäfs etwas abkühlen und von einer gemessenen Menge titrirter Jodlösung eintreten lassen, bis nach dem Umschütteln die Flüssigkeit durch Jod gefärbt bleibt. Dann läfst man eine kleine Portion von einer gemessenen Menge titrirtem unterschweflichtsaurem Natron einsaugen, schüttelt, bringt die Lösungen zusammen in ein Becherglas und titrirt fertig. Kleinere Mengen des Gases lassen sich so sehr bequem und scharf bestimmen.

Wegen der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases in Wasser

Digitized by Google

müssen die Versuche mit Gasgemengen, welche dasselbe enthalten, über Quecksilber angestellt werden. Hier tritt aber der unangenehme Umstand ein, dafs Schwefelwasserstoffgas, wenn es sehr lange über Quecksilber steht, eine theilweise Zersetzung erleidet. Es bildet sich nämlich etwas Schwefelquecksilber und freies Wasserstoffgas, wodurch aber das ursprüngliche Volumen des Gases keine Veränderung erleidet.

Ist das Schwefelwasserstoffgas in Wasser aufgelöst, so kann man titrirte Jodlösung einfliefsen lassen in kleinem Ueberschufs, und mit unterschweflichtsaurem Natron zurücktitriren. Auf welche Weise Schwefelwasserstoffgas, wenn es aus anderen Verbindungen entwickelt wird, bestimmt werden kann, ist S. 474 und S. 478 angegeben.

Analyse der organischen Substanzen. — Die Bestimmung einzelner Elemente, die häufiger in organischen Verbindungen enthalten sind, findet sich schon in den betreffenden früheren Abschnitten dieses Werkes angegeben. Es ist hier noch zu erörtern, auf welche Weise der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ermittelt wird.

Das fast ausschliefslich aber in mannigfachen Abänderungen zu diesem Zwecke angewandte Verfahren besteht darin, den Kohlenstoff und den Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen und diese beiden Körper zu wägen. Die übrigen elementaren Bestandtheile, mit Ausnahme des Sauerstoffs, werden auf früher angegebene Weise bestimmt, und das Fehlende wird als Sauerstoff genommen. Der Fehler in der Bestimmung des Sauerstoffs ist hiernach gleich der Summe der (mit ihrem Zeichen behafteten) Fehler in den Bestimmungen der übrigen Bestandtheile.

Bei den ersten genauen Untersuchungen der organischen Substanzen, die von Gay-Lussac und Thénard, so wie von Berzelius angestellt wurden, wurde chlorsaures Kali zur Oxydation angewandt. Gay-Lussac und Thénard wandten einen sinnreich erdachten Apparat an, um die Verbrennung ohne Gefahr bewerkstelligen zu können. Da man indessen nach dieser Methode das entstandene Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben nur aus dem Verluste berechnen mufs, so läfst sich der Wasserstoffgehalt der Substanz nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen. Es haben daher die Erfinder selbst später diesen Apparat nicht mehr angewandt.

Berzelius bediente sich zuerst der Glasröhren zu Verbrennungsröhren, wie man sie jetzt auch noch anwendet. In diesen verbrannte er die organischen Substanzen entweder allein, oder häufiger an eine Base (gewöhnlich an Bleioxyd) gebunden, früher durch chlorsaures Kali, gemengt mit dem Zehn- bis Zwölffachen an Chlornatrium, später nach Gay-Lussac's Vorschlag durch Kupferoxyd, worauf

Digitized by Google

er das Gewicht des entstandenen Wassers und der Kohlensäure bestimmte.

Th. v. Saussure wandte zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's und des Kupferoxyds, das Sauerstoffgas an. Aus der stattgefundenen Volumänderung und dem Volumen der entstandenen Kohlensäure kann dann die Zusammensetzung der Substanz berechnet werden.

Sehr oft will man durch eine Analyse die Zusammensetzung der wirklich untersuchten Substanz feststellen, um daraus auf die Zusammensetzung der chemisch reinen Substanz zu schliefsen. Dieser Schlufs ist natürlich um so unsicherer, je mehr sich die beiden Substanzen unterscheiden. Eine Unsicherheit oder ein Irrthum in der Zusammensetzung einer chemisch reinen Substanz beruht meistens mehr auf der Beschaffenheit der analysirten Substanz und auf der Ausführung der Analyse, als auf einem Mangel der analytischen Methode.

Die Analyse ist am einfachsten, wenn die organische Substanz blos aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, oder blos aus Kohle und Wasserstoff besteht. Ist sie vom festen Aggregatzustande und nicht sehr flüchtiger Natur, so wendet man zur Untersuchung eine Menge von 0,3 bis 05 Grammen an. Man nimmt um so mehr, je sauerstoffreicher die Substanz ist, und in dem Maafse weniger, als sie ärmer an Sauerstoff ist.

Hat die Substanz die Eigenschaften einer Säure, so wendet man sie entweder in ihrem reinen Zustande als Hydrat an oder häufiger in Verbindung mit unorganischen Basen, nachdem man in diesen Verbindungen nach früher (S. 152 u. 198) erörterten Methoden, die Menge der feuerbeständigen Base bestimmt hat. Früher bediente man sich, nach Berzelius Vorgang, fast immer nur der Verbindung der organischen Substanz mit Bleioxyd, und diese pafst auch in vielen Fällen sehr gut zur Untersuchung, da man in ihr leicht die Menge des Bleioxyds bestimmen kann. Da aber das Bleioxyd mehr als die meisten anderen unorganischen Basen die Neigung hat, sich mit Säuren, besonders mit organischen Säuren, in vielen Verhältnissen zu verbinden, so wählt man in den meisten Fällen besser eine andere starke Base, namentlich Silberoxyd, das nur in einem oder in wenigen bestimmten Verhältnissen sich mit Säuren zu Salzen verbindet, und dessen Salze auch leichter zu untersuchen sind, als die des Bleioxyds. Man kann auch die Verbindungen der meisten anderen unorganischen Basen wählen, aber nur nicht die mit den feuerbeständigen Alkalien und den alkalischen Erden. Denn diese Verbindungen verwandeln sich durch die Verbrennung in kohlensaure Salze, die, wenn sie auch mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd gemengt sind, ihre Kohlensäure gar nicht oder nur zum Theil verlieren. Verbrennt man indessen in einem

Digitized by Google

Schiffchen in einem Sauerstoffstrom, so kann man auch die Verbindungen dieser Basen nehmen, wenn man die Substanz mit Borax mengt.

Die gewöhnlichste Verunreinigung, von welcher namentlich die pulverförmigen organischen Substanzen, wie alle Pulver überhaupt, oft schwer zu befreien sind, ist die hygroskopische Feuchtigkeit. Man mufs die Substanz vollständig trocknen, wenn man sie nicht mit einem bestimmten Wassergehalte anwenden kann. In letzterem Falle mufs dann kein hygroskopisches Wasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein.

Die Substanz wird immer, wenn sie gerieben werden kann, gepulvert und dann vollkommen getrocknet, wozu man sich der Methoden bedient, deren oben Erwähnung gethan worden ist. In vielen Fällen ist ein Luftbad oder ein Wasserbad (S. 838) hinreichend, um alles Wasser zu entfernen, in manchen ist trockne, oder trockne und verdünnte Luft anzuwenden. Es richtet sich das nach der Beschaffenheit der Substanz, die man vorher in dieser Beziehung untersuchen mufs. — Nach dem Trocknen bei einer bestimmten Temperatur bis zum constanten Gewicht darf im Allgemeinen bei einer nur wenig höheren Temperatur kein Wasser mehr entweichen. — Fette und harzige Körper, letztere selbst in fein gepulvertem Zustande, ziehen keine Feuchtigkeit an.

Das Abwägen der organischen Substanz kann nach dem Pulvern in einem dünnen blanken Platintiegel geschehen, in welchem auch das Trocknen vorgenommen werden kann. Ist das Trocknen im Luftbade vorgenommen worden, so wird der Deckel fest auf den Tiegel gesetzt, und das Ganze zweckmäfsig in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Gewöhnlich aber geschieht das Abwägen in kleinen Reagensgläsern, die man nach dem Trocknen sogleich fest mit einem trocknen Kork verschliefst.

Für die Verbrennung selbst ist die ursprüngliche Methode von Liebig diese, die organische Substanz mit einer sehr grofsen Menge von Kupferoxyd zu mengen, und das Gemenge in einem Verbrennungsrohre zum Glühen zu bringen, während die durch die Verbrennung erzeugte Kohlensäure und das entstehende Wasser aufgefangen, und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Zur Verbrennungsröhre wählt man eine Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem, bleifreiem und gut abgekühltem Glase, welches eine Rothglühhitze, ohne zu schmelzen, ertragen kann, und bei vorsichtigem Erwärmen und nachherigem Erkalten nicht zerspringt. Im östlichen Deutschland, namentlich in Böhmen und in Schlesien, wo man sich mehr des Kaliglases bedient, kann man Glasröhren von dieser Art weit leichter erhalten, als im westlichen Deutschland, in Frank-

Digitized by Google

reich und in England, wo nur leichter schmelzbares Natronglas angewandt wird. Eine solche sorgfältig gereinigte Röhre von etwa 12^{mm} innerem Durchmesser zieht man ungefähr 60 Centim. von dem einen Ende kegelförmig aus und biegt das ausgezogene Ende um 60°. Nachdem man die scharfen Ränder des andern Endes durch Erhitzen in der Flamme sich hat abrunden lassen, erwärmt man die ganze Röhre, saugt an der Spitze Luft durch, um die Röhre zu trocknen, schmilzt die Spitze zu und verschliefst das andere Ende mit einem vollen Kautschuckstöpsel.

Das Kupferoxyd, durch welches man die organische Substanz verbrennen will, wendet man im fein zerriebenen Zustande an; es wird kurz vor dem Versuche in einem bedeckten hessischen Tiegel im Kohlenfeuer gut durchgeglüht. Zieht man es vor, so kann auch das Glühen des Kupferoxyds in einem oder besser in zwei gröfseren Platintiegeln über einer Lampe kurz vor dem Versuche bewerkstelligt werden. Je höher die Temperatur war, bei welcher das Kupferoxyd dargestellt wurde, um so weniger zieht es Feuchtigkeit an.

In Betreff des Verhaltens des Kupferoxyds gegen verbrennliche Gase und Dämpfe soll hier Folgendes bemerkt werden. Gepulvertes Kupferoxyd, dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Kupferoxyd bis zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure, und Zerreiben des Rückstandes zu einem mäfsig feinen Pulver, oxydirt bei sichtbarer Glühhitze verbrennbare Gase und Dämpfe vollständig, wenn sie mit mäfsiger Geschwindigkeit über eine längere Schicht desselben geleitet werden. Es verstopft aber, wenn es in eine Röhre geschüttet wird, dieselbe meist vollständig, so dafs man durch leises Aufklopfen der Röhre in horizontaler Lage einen Canal herstellen mufs, wenn Gase durchgeleitet werden sollen. Gekörntes Kupferoxyd, erhalten durch stärkeres Glühen des Oxyds, so dafs es anfängt zusammenzusintern, gröbliches Pulvern des Rückstandes und Absieben des feinen Pulvers und der dickeren Stücke, kann eine Röhre ausfüllen, ohne sie zu verstopfen. Es oxydirt aber manche brennbare Dämpfe und Gase auch bei langsamem Durchleiten durch eine glühende Schicht weit weniger leicht vollständig, als das erstere Kupferoxyd. Blätteriges Kupferoxyd, erhalten durch Oxydation von dünnem Kupferblech durch Glühen an der Luft, verstopft eine Röhre nicht, oxydirt aber noch schwieriger, als das gekörnte, manche durchgeleitete Gase und Dämpfe vollständig. Ein Gemenge von 3 Theilen gekörntem und 1 Theil gepulvertem Kupferoxyd verstopft, in eine Röhre geschüttet, dieselbe nicht und oxydirt Gase und Dämpfe vollständig.

Die Oxydation durch Kupferoxyd gelingt bei höherer Temperatur leichter als bei niedriger, und es ist ja zu beachten, dafs man durch Schonung einer Verbrennungsröhre leicht unsichere Resultate erhalten kann.

Digitized by Google

Das Kupferoxyd mufs frei sein von Chlorkupfer, weil sonst das bei einer Verbrennung entstehende Wasser Chlorwasserstoffsäure enthalten kann. Ein Gehalt an Chlorkupfer kann nach Erlenmeyer dadurch entfernt werden, dafs man über das glühende Oxyd Wasserdampf leitet.

Gewöhnlich mengt man die gepulverte organische Substanz mit dem noch warmen Kupferoxyd in einem glatten Porcellan- oder gröfseren Achatmörser, welcher an einem mäfsig warmen Orte längere Zeit gestanden hat. Man reibt zuerst ein wenig Kupferoxyd in dem Mörser und reinigt ihn gleichsam damit; dieses Kupferoxyd wird bei Seite gelegt und nicht angewandt. Dann bringt man in den Mörser einen Theil des Kupferoxyds, mit welchem man die organische Substanz mengen will, schüttet diese hinzu, mengt durch Reiben beides gut mit einander, und schüttet nach und nach mehr und so viel Kupferoxyd hinzu, als man mit der organischen Substanz innig mengen will.

Das Verbrennungsrohr wird zwischen den Backen eines Halters senkrecht eingeklemmt, und unter demselben ein Bogen geglättetes Papier ausgebreitet. Auf die Mündung des Rohres setzt man einen Trichter, dessen Hals möglichst kurz und weit ist, aber doch gut zu dem Rohre pafst. Durch den Trichter schüttet man zuerst von dem reinen noch warmen Kupferoxyd unmittelbar aus dem Tiegel in die Verbrennungsröhre, so dafs es ungefähr 3 bis 5 Centimeter Raum in dem untersten Theile derselben einnimmt.

Damit das Oxyd nicht in die äufserste Spitze der Röhre falle, und den Raum derselben ganz erfülle, was später zu Unbequemlichkeiten Veranlassung geben könnte, bringt man vor dem Einschütten des Kupferoxyds etwas durchgeglühtes dünnes Kupferblech (einige Kupferspäne) so in die Röhre, dafs es vor der Spitze zu liegen kommt. Nun schüttet man nach und nach das Gemenge der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd durch den Trichter in die Röhre, doch verhütet man dabei möglichst ein Stäuben, und reinigt den Mörser mit reinem noch warmem Kupferoxyd, welches man über das Gemenge in die Röhre schüttet, so dafs die Schicht von diesem reinen Kupferoxyd mehrere Centimeter beträgt. Je weniger die organische Substanz flüchtig ist, um so geringer braucht diese Schicht des reinen Kupferoxyds zu sein; aber man mufs sie um so mehr vergröfsern, je flüchtiger die Substanz ist.

Man kann das Mengen der organischen Substanz mit Kupferoxyd in dem Mörser ganz umgehen, wenn man die gepulverte Substanz nach dem Wägen im Platintiegel selbst, welcher dann nicht zu klein sein darf, mit dem noch warmen Kupferoxyd zusammenmengt. Dies geschieht so, dafs man erst etwas vom Kupferoxyd zur Substanz thut, und es mit einem glatten Glasstabe sehr gut zusammenrührt. Bei

Digitized by Google

Substanzen von weifser Farbe kann man sehr leicht sehen, wenn die Mengung vollendet ist. Nach und nach setzt man darauf mehr Kupferoxyd hinzu, und zwar so viel, als man noch gut und innig mit dem früheren Gemenge mengen kann. Nachdem man dann zuerst reines Kupferoxyd (und Kupferspäne) auf die oben angeführte Weise in die Verbrennungsröhre gebracht hat, schüttet man erst etwas von dem Gemenge durch den Trichter in die Röhre, darauf etwas reines Kupferoxyd, und dann wieder von dem Gemenge, worauf man in dem Maafse, als der Inhalt des Platintiegels sich vermindert, zu demselben wieder Kupferoxyd mengt, so dafs man zuletzt ein, sehr viel Kupferoxyd enthaltendes Gemenge durch den Trichter in die Röhre schüttet. Man mufs aber jedenfalls so viel von reinem Kupferoxyd zurückbehalten, dafs es einige Centimeter Raum in der Röhre einnimmt. Mit demselben reinigt man den Platintiegel, den (Platin-) Löffel, mit welchem man das Gemenge durch den Trichter geschüttet hat, den Glasstab, mit welchem man das Gemenge umgerührt hat, und den Trichter vollkommen. Die Verbrennungsröhre wird nicht ganz vollständig angefüllt, sondern es bleibt am Ende derselben ein leerer Raum von ungefähr 8 Centimeter Länge. Wenn man die Röhre horizontal legt, und etwas schüttelt oder klopft, so mufs über der ganzen Mengung sich ein kleiner leerer Raum bilden. Diese Vorsicht mufs besonders dann nicht vernachlässigt werden, wenn das Kupferoxyd sehr fein ist, weil dann bei nachherigem Glühen leicht ein Stäuben verursacht werden kann. Ist das Kupferoxyd aber sehr dicht, so ist dies auch ohne Befolgung jener Vorsicht nicht leicht zu befürchten.

Da das Kupferoxyd leichter als sehr viele andere pulverförmige Metalloxyde Feuchtigkeit anzieht, so kann schon während des Mengens eine geringe Menge Wasser absorbirt werden, wodurch bei der nachherigen Bestimmung des Wasserstoffs aus dem erhaltenen Wasser ein ungenaues Resultat entstehen würde. Um diese Feuchtigkeit dem Gemenge vollständig zu entziehen, legt man das Verbrennungsrohr in einen blechernen oder hölzernen Kasten, den man mit warmem Sand anfüllt, verbindet es mit einer Röhre, die Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält, und diese unter Einschaltung eines feinen Capillarrohrs (zur Mäfsigung des Luftstromes) mit einer Luftpumpe. Nach möglichst vollständigem Auspumpen wartet man einige Zeit, läfst Luft eintreten und pumpt wieder aus. Hat man das Auspumpen und das Zuströmenlassen der Luft einige Male wiederholt, so ist das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd von der Feuchtigkeit, die es während des Mengens absorbirt haben konnte, befreit worden.

Der warme Sand kann die Temperatur von 100° C. haben, wenn die organische Substanz, wie sie gewogen ist, bei 100° im leeren

Digitized by Google

Raum nicht verändert wird. Man kann sogar dem Sande eine noch höhere Temperatur geben, wenn die Substanz dieselbe ertragen kann. Ist aber die organische Substanz flüchtig, und giebt sie bei 100° C. bemerkbare Dämpfe, so darf diese Methode des Austrocknens nicht angewandt werden. Man mufs dann ein nicht so feines, sondern ein mehr compactes Kupferoxyd, das nicht so leicht und so schnell Feuchtigkeit anzieht, anwenden, und das Mengen beschleunigen. Es ist aber zu beachten, dafs ein Kupferoxyd, welches weniger fein ist, auch Dämpfe weniger schnell verbrennt (S. 888). Es wird daher meistens anzurathen sein, in obigem Falle die Ausführung der Analyse auf die eine oder andere Weise abzuändern, wie dies später angegeben ist.

Nach dem Austrocknen verbindet man schnell das Verbrennungsrohr vermittelst eines durchbohrten, vorher sorgfältig gereinigten und getrockneten Pfropfens von vulkanisirtem Guttapercha mit einer vorher gewogenen Chlorcalciumröhre (S. 774 u. S. 842). Man kann auch einen guten vorher getrockneten Kork anwenden, mufs dann denselben aber mit Stanniol oder Bleifolie überziehen. Die Chlorcalciumröhre hat zweckmäfsig die auf S. 892 ersichtliche Form. Das durch die Verbrennung erzeugte Wasser sammelt sich in der leeren Kugel, und nur sehr wenig davon geht in das Chlorcalcium. Nach Beendigung des Versuchs und nach dem Wägen der Chlorcalciumröhre stellt man dieselbe längere Zeit senkrecht, wodurch das Wasser abfliefst, das man auf seine Reinheit untersuchen kann. Ist dasselbe gegen Reagentien nicht vollständig indifferent, reagirt es namentlich sauer, so ist entweder die Verbrennung nicht vorsichtig geleitet worden, oder die angewandte organische Substanz, vielleicht auch das Kupferoxyd waren nicht vollständig rein, und enthielten etwas von einer Säure, welche durch das Kupferoxyd nicht zersetzt worden war.

Die Chlorcalciumröhre verbindet man mit einem Apparate, der eine Auflösung von 1 Th. erstem Kalihydrat in 2 Th. Wasser enthält, und dazu bestimmt ist, die erzeugte Kohlensäure zu absorbiren.

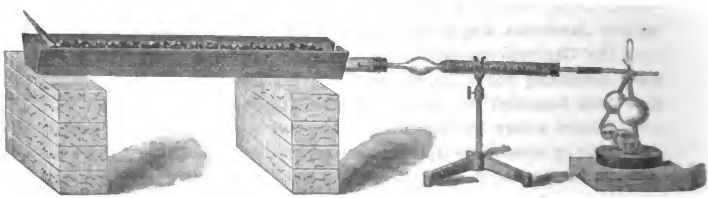
Wegen seiner grofsen Zweckmäfsigkeit wird hierzu sehr häufig der Liebig'sche Kugelapparat angewandt, dessen Construction aus der Zeichnung auf S. 892 zu ersehen ist. Die Füllung geschieht auf die Weise, dafs man das Röhrenende, welches in die gröfste Kugel führt, und in dieses wird beim Gebrauche der Gasstrom eingeleitet, in die Kalilauge taucht, und durch Saugen an einem über das andere Ende geschobenen Schlauch so viel derselben eintreten läfst, dafs die drei mittleren Kugeln davon zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt werden. — Die gröfste Kugel mufs etwa das Volumen der drei mittleren fassen, die diese letztern Kugeln mit einander verbindenden Röhren müssen möglichst kurz und nicht zu weit sein. — Das Röhrenende wird sorgfältig zuerst vermittelst mit Wasser befeuchteten und dann mit trockenen

gerollten Streifen von Fliefspapier gereinigt. Der Apparat wird beim Gebrauche so gestellt, dafs die Seite mit der gröfsten Kugel beinahe senkrecht steht, so dafs die mittlere Seite mit den drei Kugeln etwa 20° gegen den Horizont geneigt ist. Durch etwas mehr oder minderes Neigen, je nachdem man etwas weniger oder mehr Kalilauge eingesaugt hat, kann man es dahin bringen, dafs beim langsamen Durchgehen eines Gasstroms in der letzten der drei Kugeln so viel Kalilösung enthalten ist, dafs dadurch die Einströmungsöffnung bedeckt ist, ohne dafs aber etwas von der Flüssigkeit in die Ausströmungsöffnung gelangt. Der gefüllte Apparat wiegt 30 bis 40 Grm.

Man legt die Verbrennungsröhre in einen Ofen von Eisenblech, die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vorderen Wand. Unten ist der Ofen mit einem Roste versehen, der durch das Ausscheiden von schmalen Streifen des Blechs der unteren Wand gebildet worden ist. Die Verbrennungsröhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern eine wenig gegen die vordere Seite nach der Chlorcalciumröhre geneigte, damit keine Wassertropfen zurückfliefsen können.

Wenn man keine Verbrennungsröhren von sehr schwer schmelzbarem Glase zu seiner Verfügung hat, so thut man wohl, die Verbrennungsröhre in eine Rinne von Eisenblech zu legen, in welche man etwas Magnesia gestreut hat.

Der Apparat ist nach der Zusammenstellung wie in beistehender Figur. Das nicht zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre liegt 6 bis 8 Centimeter aufserhalb des Ofens.



Ehe man die Verbrennung anfängt, mufs man prüfen, ob alle Verbindungen luftdicht schliefsen. Man schiebt zu diesem Zweck über den Kaliapparat einen Schlauch, und saugt mit dem Munde sehr vorsichtig einige Blasen Luft aus dem Apparat. Nach beendetem Saugen steigt die Kalilösung in der gröfseren, der Chlorcalciumröhre zugewendeten Kugel. Bleibt der Stand der Lösung in dieser Kugel längere Zeit derselbe, so halten alle Fugen luftdicht; im entgegengesetzten Fall sinkt die Lösung in dem Schenkel auf den alten Stand.

Digitized by Google

Nachdem man sich überzeugt hat, dafs der ganze Apparat vollkommen schliefst, fängt man an vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen von der Gröfse einer grofsen Wallnufs in den Ofen legt. Zuerst wird der Theil, welcher der Chlorcalciumröhre am nächsten liegt, und der reines Kupferoxyd enthält, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und während der ganzen Verbrennung glühend erhalten. Damit nicht der Theil der Röhre, welcher das Gemenge der organischen Substanz enthält, zu schnell schon durch die strahlende Wärme der glühenden Kohlen erhitzt werde, schützt man denselben durch einen kleinen Schirm von Eisenblech, den man längs der Röhre hin- und herbewegen kann. Dieser Schirm besteht aus einem umgebogenen Stück Eisenblech, das einen Ausschnitt hat, in welchem die Verbrennungsröhre pafst.

Durch das Erhitzen des reinen Kupferoxyds entwickeln sich Luftblasen, welche durch die Kalilösung gehen, ohne von derselben absorbirt zu werden: sie bestehen aus atmosphärischer Luft. Darauf erhitzt man den entgegengesetzten Theil der Verbrennungsröhre zunächt der aufgebogenen Spitze, wo auch reines Kupferoxyd liegt, und schützt das daneben liegende Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd ebenfalls durch einen Schirm. Dieses frühe Erhitzen des hinteren Theils der Röhre ist nothwendig; denn wenn bei dem ferneren Erhitzen sich flüchtige Producte aus der organischen Substanz durch eine unvollkommene Verbrennung bilden, so setzen sich diese oft, wenn der hintere Theil der Röhre nicht zum Glühen gebracht worden ist, in dem äufsersten Theil der gebogenen Spitze ab, aus welcher sie schwer zu vertreiben sind.

Nun mufs man zur Erhitzung des Gemenges der organischen Substanz mit Kupferoxyd schreiten, indem man von dem mit der Chlorcalciumröhre verbundenen Ende aus das Erhitzen allmälig weiter ausdehnt. Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto sicherer geschieht die vollständige Oxydation der organischen Substanz. Es zeigen sich bald Wasserdämpfe in dem leeren Raum der Chlorcalciumröhre, welche sich zu Tropfen verdichten, und es steigen Gasblasen durch die Kalilösung des Kugelapparats. Die Gasblasen entwickeln sich jetzt rascher und werden zum Theil von der Kalilösung absorbirt. Wenn die Gasentwickelung plötzlich zu rasch vor sich gehen sollte, so nimmt man die glühenden Kohlen, welche das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd erhitzen, auf eine kurze Zeit fort, oder so lange, bis die Gasentwickelung langsamer wird. Es ist daher rathsamer, auf diesen Theil der Verbrennungsröhre zuerst eine grofse glühende Kohle zu legen, die man schnell fortnehmen kann, wenn es nöthig ist.

Digitized by Google

Nach einiger Zeit, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt worden ist, wird jede Blase von der Kalilösung in der ersten der drei zusammenhängenden Kugeln absorbirt, so dafs nur manchmal und in langen Zwischenräumen noch eine Luftblase aus dem Apparate entweicht. Die Wände der grofsen Kugel, welche mit Kalilösung benetzt waren, überkleiden sich jetzt oft mit Krystallen, welche aus saurem kohlensaurem Kali bestehen, und die wieder verschwinden, wenn sie mit der Kalilösung in Berührung kommen.

Man leitet die Verbrennung so, dafs in jeder Secunde nicht mehr als eine oder zwei Gasblasen sich zeigen. Geht die Gasentwickelung rascher, so mufs man befürchten, dafs durch die zu rasche Verbrennung Kohle und Wasserstoff der organischen Substanz nicht vollständig oxydirt werden, und sich flüchtige Verbindungen bilden, welche weder vom Chlorcalcium, noch von der Kalilösung absorbirt werden, und deren Gegenwart man oft deutlich durch den Geruch bemerken kann.

Wenn das Verbrennungsrohr nur ungefähr 6 bis 8 Centimeter aufserhalb des Ofens herausragt, so bleibt dieser Theil des Rohrs so heifs, dafs sich kein Wasser in ihm absetzt, ohne dafs doch der Kork durch die Hitze angegriffen wird. Ragt es etwas länger aus dem Ofen, so setzt sich wohl etwas Wasser ab, aber man kann dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen vermittelst der Flamme einer kleinen Lampe während der Gasentwickelung verflüchtigen.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach im Verbrennungsofen zum Glühen gebracht worden ist, so wird nach und nach die Gasentwickelung schwächer, und sie hört oft plötzlich auf, wenn auch die Röhre einem starken Glühen ausgesetzt ist. Dann fängt allmälig die Kalilösung an zurück zu steigen und in die grofse Kugel zu treten. Wenn sie bis zu dieser gedrungen ist, erfolgt das Steigen rascher, was indessen, wenn man nicht mehr als die angegebene Menge von Kalilösung in den Apparat gebracht, und wenn man ihm die richtige Stellung gegeben hat, ohne jede Gefahr ist. Jetzt nimmt man alle Kohlen fort und bricht die hintere Spitze der Verbrennungsröhre vermittelst einer Zange ab. So wie dies geschehen, fällt die Kalilösung, und setzt sich in den Kugeln ins Gleichgewicht.

Man befestigt jetzt an die abgebrochene Spitze vermittelst einer Kautschuckröhre eine Röhre, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und an das Ende des Kaliapparats einen Schlauch, und saugt durch denselben langsam atmosphärische Luft, welche durch die angebrachte Kaliröhre von ihrem Gehalte an Kohlensäure und an Wasserdampf befreit wird, durch die Verbrennungsröhre. Anfangs werden die Blasen von der Kalilösung des Kugelapparates fast gänzlich absorbirt; man saugt aber so lange langsam und vorsichtig, bis sie vollständig

Digitized by Google

unabsorbirt durch die Lösung gehen, und sich auch nicht mehr beim Durchgang verkleinern.

Man wägt nun den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre. Die Gewichtsvermehrung beider ergiebt die Mengen der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers.

Bei dem Durchsaugen der Luft mufs man ja beachten, dafs die Dampfspannung der Kalilösung von der angegebenen Concentration (spec. Gew. 1,33; S. 775 ist statt 1,23 zu lesen 1,28) bei der Zimmertemperatur 0,53 der Spannung des Wassers beträgt. 110 CC. durchgeleitetes Gas entführen demnach dem Kaliapparat, wenn derselbe 20° warm ist, etwa 1 Milligrm. Wasserdampf.

Das Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohr ist zum Theil in metallisches Kupfer verwandelt worden, das sich durch seine Farbe leicht von dem unzersetzten Oxyde unterscheidet. Letzteres kann zu neuen Verbrennungen angewandt werden.

Dieses ausführlich beschriebene Verfahren ist wesentlich das ursprüngliche von Liebig schon vor 40 Jahren angegebene. In den meisten Fällen kann man dadurch genaue Resultate erhalten. Es hat den Vortheil, dafs es von allen bis jetzt angegebenen am leichtesten und bequemsten ist. Rechnet man nicht die Zeit für die Wägung der Chlorcalciumröhre und des Kaliapparats vor und nach dem Versuche, ferner auch nicht die Zeit, welche zur Aufstellung des Apparats erforderlich ist, so kostet die Verbrennung selbst nur etwa eine oder anderthalb Stunden.

Im Laufe der Zeit hat man mehrere gröfsere und kleinere Modificationen bei dem Liebig'schen Verfahren angebracht. Mehrere von ihnen haben sich nicht als zweckmäfsig, andere aber als vortheilhaft bewährt. Nur von letzteren soll hier die Rede sein.

Bunsen's Verfahren unterscheidet sich von dem Liebig'schen durch die Aufbewahrung des heifsen Kupferoxyds und der organischen Substanz und durch ihre Mengung mit dem Kupferoxyd. Ein wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dafs es den zeitraubenden und beschwerlichen Gebrauch der Luftpumpe zum Austrocknen völlig entbehrlich macht, und überhaupt eine viel kürzere Zeit für die Analyse in Anspruch nimmt.

Um das geglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen, ohne dafs es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient sich Bunsen einer 50 Centimeter langen und 3 Centimeter weiten Röhre von starkem, gut abgekühltem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen, am anderen Ende ausgezogen, und so weit verengt ist, dafs ihre Oeffnung nur noch 10 Millimeter Weite besitzt. Mit dieser inwendig sorgfältig gereinigten und getrockneten Röhre wird das frisch ausgeglühte, noch heifse Kupferoxyd aus dem Tiegel selbst geschöpft, indem man sie,

Digitized by Google

von der einen Hand unten mit einem Tuche gefafst, mit dem offenen Ende stofsweise in rascher, zugleich drehender Bewegung in das Kupferoxyd eingräbt, wobei man den Tiegel mit der anderen Hand mit Hülfe einer Zange in stark geneigter, fast horizontaler Richtung hält, und jedesmal die Röhre nach dem zweiten oder dritten Stofse ein wenig abwärts neigt, damit das eingedrängte Oxyd hinabfalle, bis sie zuletzt fast ganz damit gefüllt ist. Bei einiger Uebung bedarf es dazu nur weniger Minuten Zeit. — Die Oeffnung wird darauf mit einem gut schliefsenden Körkchen verschlossen, und das allmälig erkaltete Kupferoxyd, so gegen Feuchtigkeit geschützt, bis zum Gebrauche aufbewahrt.

Es gewährt grofse Erleichterung und Zeitersparnifs, wenn man gleich so viel Kupferoxyd in das Füllrohr schöpft, als man zu zwei oder drei Analysen bedarf. Bei gutem Verschlufs ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht, und die Röhre schon mehrmals geöffnet ist.

Zum Abwägen der zu analysirenden pulverförmigen organischen Substanz wendet Bunsen ein 30 bis 33 Centimeter langes, an einem Ende zugeschmolzenes, dünnwandiges Glasröhrchen von etwa 6 Millimeter innerem Durchmesser an. Von der fein gepulverten getrockneten Substanz wird in dasselbe so viel, als zu einer Reihe von Analysen erforderlich ist, auf die nämliche Weise aus dem Schälchen oder dem Uhrglase, worin man sie getrocknet hat, eingefüllt, wie es vorhin mit dem Kupferoxyd angegeben ist, wozu bei einiger Geschicklichkeit kaum $\frac{1}{2}$ Minute in Anspruch genommen wird. Das Röhrchen mufs inwendig nicht nur vollkommen trocken sein, sondern auch glatte Wände haben, damit das feine Pulver daran so wenig wie möglich adhärirt. Es wird nach der Füllung sogleich verkorkt und auswendig sorgfältig gereinigt.

Das Füllen der hinten zu einer Spitze ausgezogenen, zuvor getrockneten und mit etwas Kupferoxyd gereinigten Verbrennungsröhre geschieht auf folgende Weise: Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine 8 bis 11 Centimeter lange Schicht Kupferoxyd, indem man das Füllrohr mit seiner Mündung auf die Oeffnung der Verbrennungsröhre setzt, beide alsdann umkehrt, und so vereinigt einige Mal auf und ab bewegt. Diese Manipulation erfordert einige Vorsicht, weil die Spitze des Füllrohrs leicht abbricht, wenn man es bei dem Auf- und Abbewegen oder Drehen nicht in ganz gleicher Richtung mit der Verbrennungsröhre hält.

Kurz zuvor ist das die organische Substanz enthaltende Gläschen, dessen Gewicht in der Regel nur wenige Gramme beträgt, mit dem Kork gewogen. Nachdem man den Kork behutsam abgezogen hat, so dafs kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man es mit dem

Digitized by Google

offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein, und schüttet daraus, während beide ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Menge aus. Man bringt darauf die Verbrennungsröhre wieder in eine horizontale Lage, so dafs das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann unter fortgesetzter drehender Bewegung langsam herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder auf den Boden zurück, wenigstens wird die Stelle frei, welche den Kork umschliefst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsverminderung giebt die Menge der ausgeschütteten zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man schüttet alsdann aus dem Füllrohr eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre und bringt damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Theilchen der zuvor eingebrachten Substanz hinunter, so dafs sich hinten eine etwa 22 Centimeter lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mengung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten blanken Eisen- oder Messingdrahts durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärtsgehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dafs die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können.

Der übrige Gang der Untersuchung unterscheidet sich dann in nichts von dem gewöhnlichen, oben ausführlich beschriebenen.

Wenn organische Substanzen, welche sehr reich an Kohle sind, und sich etwas schwer pulvern und nicht vollkommen mit dem Kupferoxyd mengen lassen, nach den beschriebenen Methoden untersucht werden, so erleidet man gewöhnlich einen nicht unbedeutenden Verlust an Kohle. Wenn nämlich bedeutende Theilchen der Substanz nur mit so viel Kupferoxyd umgeben waren, dafs durch Glühen nicht die ganz vollständige Oxydation derselben erfolgen kann, so bleibt Kohle, von metallischem Kupfer umgeben, zurück. Auch wenn flüchtige, sehr kohlenreiche organische Substanzen auf die beschriebene Weise untersucht werden, so können oft die Dämpfe derselben über eine Schicht schon reducirten glühenden metallischen Kupfers streichen, auf welchem sie Kohle absetzen, die aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen kann. Bei der Verbrennung dieser Substanzen hört die Gasentwickelung oft fast gar nicht auf, sie wird

nur nach und nach langsamer. Man kann dadurch oft einen Verlust von 3 bis 5 Procent an Kohle erhalten.

Bei der Analyse solcher organischer Körper hat Liebig früher statt des Kupferoxyds das chromsaure Bleioxyd anzuwenden vorgeschlagen, von welchem man dem Volumen nach etwas mehr wie halb so viel, als man Kupferoxyd angewandt haben würde, mit der zu untersuchenden organischen Substanz mengt.

Es ist bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds aber nöthig, gegen das Ende eine starke Hitze zu geben; hierdurch entwickelt sich Sauerstoffgas, durch welches der Rest der Kohle vollständig verbrennt. Hat man nun zu dem Versuche nicht eine Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase angewandt, so kann sie sich durch die starke Hitze biegen und zusammenschmelzen. Dies kann man verhindern, wenn man die Röhre mit dünnem Kupferblech umwickelt. Auch ist es dann zweckmäfsig, die Verbrennungsröhre in eine Rinne von Eisenblech zu legen, in welche man etwas Magnesia gestreut hat.

Das chromsaure Bleioxyd verschafft man sich durch Fällung einer Auflösung eines löslichen Bleioxydsalzes vermittelst einer Auflösung von käuflichem saurem chromsaurem Kali. Der Niederschlag mufs sorgfältig ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen mufs man ihn bei starker Glühhitze bis zum Weichwerden erhitzen (ein völliges Schmelzen ist nicht nothwendig) und sodann sehr fein pulverisiren. Durch Glühen verwandelt sich die gelbe Farbe in eine schmutzigbraunrothe, welche auch nach dem Erkalten bleibt.

Das chromsaure Bleioxyd kann in allen Fällen, in denen man das Kupferoxyd anwendet, gebraucht werden, es oxydirt, wenn es fein gepulvert ist, brennbare Dämpfe und Gase bei nicht zu geringer Hitze vollständig; es entwickelt sich hierbei Sauerstoffgas bei einer Temperatur, bei der chromsaures Bleioxyd in trockner Luft noch kein Sauerstoffgas abzugeben scheint. Bei niedrigerer Temperatur wirkt gepulvertes Kupferoxyd stärker oxydirend ein (S. 888). Das chromsaure Bleioxyd hat den Vortheil, nicht hygroskopisch, wie das Kupferoxyd zu sein, weshalb es besonders zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffs sich eignet. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd; aber bei gleichem Volumen enthält es um die Hälfte mehr. Da aber die Bereitung desselben etwas umständlich ist, und man es nur zu einer Verbrennung anwenden kann, so bedient man sich jetzt gewöhnlich des Sauerstoffgases, um die Verbrennung zu vollenden.

Verbrennung der organischen Substanzen in Sauerstoffgas. — Der Gebrauch des Sauerstoffgases bei Verbrennungen mit Kupferoxyd hat sich als sehr zweckmäfsig erwiesen, und ist daher

bei den Untersuchungen organischer Körper anzurathen. Das Verfahren hierbei ist ein verschiedenes. Man legt entweder in das hintere Ende des Verbrennungsrohrs chlorsaures Kali, und erhitzt dies gegen das Ende der Verbrennung, oder man leitet das Sauerstoffgas aus einem Gasbehälter durch die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre.

Im ersteren Falle wird der eben beschriebene Apparat nicht wesentlich verändert; man bringt nur gleich anfangs in das hintere Ende der noch leeren Verbrennungsröhre drei bis vier erbsengrofse Stücke von frisch geschmolzenem noch heifsem chlorsauren Kali. Ueberchlorsaures Kali, wie man es durch Schmelzen des chlorsauren Kali's erhält, eignet sich besser zu diesem Zweck als chlorsaures Kali, weil es erst bei etwas höherer Temperatur schmilzt, und einen gleichförmigeren Strom von Sauerstoffgas giebt. Um beim nachherigen Schmelzen dem schmelzenden Salze Raum zu geben und um zu verhindern, dafs es sich mit dem Kupferoxyd vereinige, scheidet man beide am besten durch einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen, den man etwa bis 3 Centimeter weit vom hinteren Theile in die Röhre einführt.

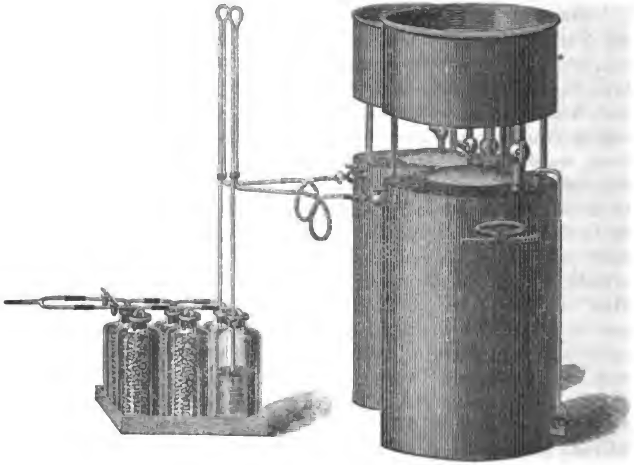
Das fernere Verfahren ist das beschriebene; nur zuletzt, wenn die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach bis auf den hintersten Theil mit dem chlorsauren Kali roth glüht, und die Gasentwickelung nachgelassen hat, wird der hintere Theil, der bis dahin durch eine Kohle nur so weit erwärmt war, dafs sich daselbst keine Flüssigkeit condensiren konnte, durch Umlegen von Kohlen behutsam erhitzt, so dafs man einen langsamen Strom von Sauerstoffgas erhält, welches anfangs die im Apparat vorhandene Kohlensäure vor sich hertreibt, bis es an das rothglühende metallische Kupfer, das durch Reduction des Oxyds entstanden ist, gelangt, dann hört die Gasentwickelung einige Zeit auf, und fängt erst wieder an, wenn die vollständige Oxydation dieses Kupfers durch das Sauerstoffgas erfolgt ist. Das Gas besteht erst aus Kohlensäuregas und endlich aus Sauerstoffgas, von dem zuletzt nichts mehr absorbirt wird. Es wird dann atmosphärische Luft durch den Apparat gesaugt, um das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wieder mit atmosphärischer Luft zu füllen. Wegen der gröfseren Menge Gas, die hierbei durch den Apparat geleitet wird (S. 895) ist zu empfehlen, den Kaliapparat noch mit einer kleinen Röhre, die festes Kalihydrat oder Chlorcalcium enthält, zu verbinden.

Das chlorsaure Kali darf nicht mit Kupferoxyd gemengt werden, weil dann die Gasentwickelung zu stürmisch wird, und das Sauerstoffgas auch Chlorgas enthält.

Statt das chlorsaure Kali in den hinteren Theil der Verbrennungsröhre zu legen, hat man auch bisweilen ein an beiden Seiten offenes

Verbrennungsrohr angewandt, in dieses die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd und freies Kupferoxyd gelegt, und den hinteren Theil des Rohrs vermittelst einer Kautschuckröhre mit einer kleinen Retorte verbunden, welche geschmolzenes chlorsaures Kali enthielt, aus dem durch Erhitzen vermittelst einer darunter angebrachten Lampe ein gleichmäfsiger Strom von Sauerstoffgas entwickelt wurde.

Gewöhnlich aber leitet man jetzt das Sauerstoffgas aus einem gewöhnlichen Gasbehälter durch die Verbrennungsröhre. Das Sauerstoffgas sowohl, als auch die atmosphärische Luft, die zuletzt durchgeleitet wird, müssen von Kohlensäure und Wasserdampf befreit werden; es kann dies dadurch geschehen, dafs man diese Gase durch einen mit Kalilösung gefüllten Absorptionsapparat und durch eine Chlorcalciumröhre strömen läfst. Gebraucht man diese Gase häufiger, so kann man sich den Apparat so herrichten, wie in der folgenden Zeichnung.



Der eine Gasbehälter enthält Luft, der andere Sauerstoff. Die Gase passiren getrennt jedes 3 Flaschen, welche für beide Gase auf gleiche Weise eingerichtet sind, und vereinigen sich hinter der Gabel. Die Waschflasche ist etwa zur Hälfte mit einem Gemisch aus 2 Vol.

Digitized by Google

concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser gefüllt; das zuleitende Glasrohr reicht bis etwa in die Mitte der Flüssigkeit; die demselben gegebene Form verhindert, dafs beim unvorsichtigen Gebrauch Wasser statt Gas in die Reinigungsapparate gelangt. Die zweite Flasche enthält Natronkalk (S. 776); die das Gas einführende Röhre geht eben durch den Stöpsel, die ausführende bis nahe auf den Boden. Die dritte Flasche ist mit wasserfreiem Chlorcalcium gefüllt, und in Betreff der Röhren ähnlich wie die zweite eingerichtet. Der in der Flasche befindliche Schenkel der ableitenden Röhre ist, nachdem er durch den Kork geschoben, nahe am Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, die mit weichem langfaserigem Asbest oder mit Baumwolle locker gefüllt wird. Der Hahn in der ableitenden Röhre dient zum Absperren des Gases, verhindert beim Ruhen des Apparats das Diffundiren des Wasserdampfs der Luft in die letzten trocknenden Schichten des Chlorcalciums, und wird zum Reguliren des Gasstroms verwendet. — Die 6 Flaschen sind auf eine hölzerne Unterlage aufgekittet.*)

Die Luft in dem Gasbehälter entnimmt man meistens besser dem Freien als dem Laboratorium. Das Sauerstoffgas wird gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Braunstein bereitet. Es ist dann aber nothwendig, den Braunstein vor dem Mengen zum Rothglühen zu erhitzen, weil sonst in dem Sauerstoffgas ein kohlenstoffhaltiges Gas (wohl Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff) enthalten ist, welches nicht durch Natronkalk absorbirt wird. Das darin enthaltene Chlorgas bleibt im Natronkalk zurück.

Da ein Gas um so weniger stofsweise durch eine Flüssigkeit geht, je geringer das zwischen dieser Flüssigkeit und dem Regulator enthaltene Gasvolumen ist, so regulirt man den Gasstrom besser durch die beiden Glashähne, als durch die Hähne an den Gasbehältern; in die letzteren Hähne gelangt aufserdem leicht etwas Wasser. Sind die Glashähne fein durchbohrt und gut geschliffen, so hat das Reguliren gar keine Schwierigkeit. Die Hähne an den Gasbehältern werden vorher ganz aufgedreht.

Wenn man einen solchen Apparat längere Zeit nicht benutzt, so verschliefst man aufsen das einführende Glasrohr, weil sonst bei sehr starken Temperatur- und Barometerschwankungen die Schwefelsäure herausgedrückt werden kann. Zum Leiten der gereinigten Gase benutzt man nicht längere Schläuche, sondern Glasröhren, weil durch Schläuche Gase in geringem Grade diffundiren, und weil, wie Karsten gefunden hat, organische Substanzen auch bei gewöhnlicher

*) Eine zu diesem Zwecke, wie auch zum Verkitten von Korken passende Masse, die nicht von Glas abspringt und nicht rissig wird, erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Theil geschmolzenem reinen Kautschuck mit 8 Theile Colophonium und Einrühren von 3 Theilen Zinnober.

Digitized by Google

Temperatur durch den Sauerstoff der Luft in einem freilich sehr geringen Maafse zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

Die Verbrennungsröhre, welche man anwendet, braucht an dem einen Ende nicht ausgezogen zu sein, sondern wird mit einem durchbohrten Kautschuckstöpsel verschlossen, durch welchen das trockne Sauerstoffgas eingeleitet wird. Zur Füllung schliefst man den Stöpsel mit einem Glasstab, bringt etwa 8 Cm. von dem Ende einen losen Pfropfen von durchgeglühten Kupferspänen oder ausgeglühtem Asbest und verfährt dann so, als ob die Röhre an diesem Ende zugeschmolzen wäre. Wegen der gröfseren Menge des durchzuleitenden Gases mufs der gewogene Kaliapparat noch mit einer Absorptionsröhre für Wasserdampf verbunden werden.

Nachdem das Verbrennungsrohr in den Ofen gelegt und der ganze Apparat luftdicht zusammengesetzt ist, läfst man langsam Sauerstoffgas durchströmen und fängt an, die Röhre vorsichtig zu erhitzen, und zwar zuerst an den Stellen, wo das freie Kupferoxyd liegt. Wenn man dann auch die Stellen der Verbrennungsröhre vorsichtig erhitzt, wo die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd liegt, so entwickelt sich, ungeachtet des Darüberleitens des Gases, fast nur Kohlensäuregas, da das Gas fast vollständig von der Kalilösung absorbirt wird. Wenn die Oxydation der organischen Substanz aufgehört hat, so hört auch hier die Gasentwickelung auf, wenn auch die Verbrennungsröhre stärker erhitzt wird, da erst das reducirte Kupfer durch das darüber streichende Sauerstoffgas oxydirt wird. Man läfst nun das Sauerstoffgas etwas stärker strömen: die Stärke des Stromes kann man beurtheilen aus der Schnelligkeit, mit welcher er durch die Waschflasche geht. Nur erst, wenn das Kupfer vollständig oxydirt worden ist, fängt das Gas durch die Kalilösung im Absorptionsapparat zu gehen an, worauf sogleich der Strom des Sauerstoffgases gemäfsigt wird. Es wird nun alles Wassergas und alle Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohre getrieben. Wenn die Blasen längere Zeit durch die Kalilösung geströmt haben, ohne sich zu vermindern, so läfst man statt Sauerstoff Luft durch den Apparat strömen und die Röhre erkalten.

Das Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohre, das durch die Oxydation der organischen Substanz zum Theil reducirt worden war, ist nach der Verbrennung vollständig wieder durch den Einflufs des Sauerstoffgases oxydirt worden, und kann zu neuen Untersuchungen wieder angewandt werden. Nur wenn die organische Substanz nicht rein, sondern in Verbindung mit gewissen unorganischen Basen der Untersuchung unterworfen wurde, mufs dies bemerkt werden, da das Oxyd dann nicht rein ist, und zu gewissen Zwecken nicht benutzt werden darf.

Digitized by Google

Statt die organische Substanz mit Kupferoxyd gemengt der Verbrennung zu unterwerfen, kann man sie auch ungemengt vollständig verbrennen. Diese Methode erfordert zwar mehr Aufmerksamkeit und Vorsicht, aber sie bietet andererseits so viele Vortheile dar, dafs gewifs jeder, der nach längerer Uebung vollständig damit vertraut geworden ist, sie jeder anderen Methode vorziehen wird, besonders wenn man zur Verbrennung einen Gasofen anwenden kann, in welchem sich das Erhitzen weit besser und bequemer reguliren läfst, als in einem Kohlenofen.

An dem weiterhin abgebildeten Gasofen ist die Brennerreihe nicht mit dem Gestell verbunden, sie läfst sich verschieben, und auch durch ein Paar Schrauben höher oder tiefer feststellen. Die Glasröhren legt man in eine Rinne aus dünnwandigen Thonstücken, oder auch aus Eisenblech, die mit Magnesia bestreut ist. Soll die Röhre nicht sehr heifs werden, oder will man Vorgänge in derselben beobachten, so wird die vordere Steinreihe zurückgelehnt. Will man eine höhere Temperatur erzielen, z. B. eine Porcellanröhre stark glühen, um Eisen zu verbrennen (S. 744), so wird dieselbe höher zwischen den Thonplatten festgestellt oder aufgehängt, etwa 2 Cm. von den Vorsprüngen derselben entfernt. Wenn die einzelnen Bunsen'schen Brenner nicht mehr als 23^{mm} von einander entfernt sind und in freier Luft eine etwa 18 Cm. hohe Flamme geben, so wird bei richtiger Stellung der Brennerreihe die Röhre vollständig rothglühend.

In die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre von etwa 66 Cm. Länge und 12^{mm} bis 15^{mm} innerem Durchmesser schiebt man einen Pfropfen von durchgeglühten Kupferspänen bis etwa 10 Cm. von dem einen Ende, füllt dann eine Schicht von etwa 30 Cm. Kupferoxyd (S. 888) locker ein und schiebt wieder einen Pfropfen ein, so dafs an diesem Ende, dem vorderen, etwa 25 Cm. der Röhre leer bleiben. Man legt sie nun in den Ofen, so dafs die Röhre etwa 6 Cm. vor beiden Enden abschneidet, leitet trocknes Sauerstoffgas durch und erhitzt das Kupferoxyd zum Glühen, den übrigen Theil der Röhre erwärmt man ebenfalls, um alles Wasser zu vertreiben. Ist das geschehen, so steckt man in das hintere Ende einen durchbohrten, wenig konischen Stöpsel von Guttapercha, mäfsigt den Strom des Sauerstoffs, der bis dahin etwas stärker gewesen sein kann, und läfst den vordern leeren Theil der Röhre, wie das zunächst liegende Kupferoxyd erkalten. Sobald die Stelle kurz vor dem Kupferoxyd nicht mehr so warm ist, dafs dadurch die Substanz zersetzt wird, schiebt man die gewogene Chlorcalciumröhre, deren äufseres Ende noch mit einem kleinen Kork verschlossen ist, durch den Stöpsel, dreht vorne den Pfropfen aus dem Verbrennungsrohr, schiebt sofort das Schiffchen mit der Substanz ein bis dicht an das Kupferoxyd, steckt den Stöpsel wieder lose ein und

Digitized by Google

öffnet das Chlorcalciumrohr. Nun dreht man vorne und hinten die Stöpsel fest ein, wobei man das Rohr festhält, so dafs es sich kaum bewegt, und verbindet den gewogenen Kaliapparat mit der Chlorcalciumröhre.

Was das Wägen der zu untersuchenden Substanz betrifft, so kann dies direct in dem Schiffchen geschehen, wenn die Substanz nicht hygroskopisch ist. Ist das aber der Fall, so kann man aus einem gewogenen Gläschen die nöthige Menge in das Schiffchen schütten und dieses sofort in ein trocknes zu verschliefsendes Reagensglas gleiten lassen. Bei sehr hygroskopischen Substanzen kann man diese im Schiffchen in einer zu verschliefsenden Röhre trocknen und wägen, und dann das Schiff aus dieser Röhre in das Verbrennungsrohr schieben, wobei man noch den Sauerstoffstrom in entgegengesetzter Richtung durch das Verbrennungsrohr strömen lassen kann.

Wenn die Stöpsel und Schläuche die passende Gröfse haben, und an den Stellen, wo sie an Glas anschliefsen sollen, glatt sind und (auch nach mäfsiger vorangegangener Erweiterung) frei von Näthen, wonach man vor dem Gebrauch sieht, so sind die Verbindungen immer dicht. Sollte ein Schlauch nicht schliefsen, so läfst sich das meistens dadurch ändern, dafs man die Enden auf dem Glasrohr umwendet, ein Tröpfchen Glycerin aufbringt und wieder glatt schiebt. Will man einen Schlauch fest binden, so wickelt man feinen ausgeglühten Eisendraht um.

Man bringt nun das Kupferoxyd zum Glühen, so weit dies möglich ist, ohne die Substanz zu zersetzen, und nähert sich erst dann mit dem Erhitzen der Stelle, wo das Schiffchen liegt. Es läfst sich das fortschreitende Erhitzen meistens hinreichend dadurch reguliren, dafs man einen neuen Brenner erst sehr klein brennen läfst, sicherer dadurch, dafs man die ganze Brennerreihe immer um eine kleine Strecke verschiebt und zu passender Zeit an dem hinteren Ende einen neuen Brenner anzündet. Die Dämpfe, die durch den Einflufs der Hitze sich entwickeln, werden vollkommen zu Wasser und zu Kohlensäure oxydirt, wenn sie über das glühende Kupferoxyd streichen. Diese Oxydation geschieht mehr durch das Kupferoxyd, das dadurch auf der Oberfläche reducirt wird, als durch das Sauerstoffgas, wenn dieses, wie es nothwendig ist, nur sehr langsam durch den Apparat geleitet wird. Wenn man sieht, dafs die Oberfläche des Kupferoxyds eine röthliche Farbe durch reducirtes Kupfer angenommen hat, so hört man mit der Erhitzung des Schiffchens auf, und läfst das reducirte Kupfer durch das darüber geleitete Sauerstoffgas sich oxydiren. Sobald es die schwarze Farbe wieder erhalten hat, fährt man mit der vorsichtigen Erhitzung des Schiffchens fort; läfst aber jedesmal, wenn reducirtes Kupfer sich zeigt, dieses sich oxydiren. Wenn endlich nach

Digitized by Google

langem vorsichtigem Erhitzen nur noch schwarze Kohle im Schiffchen übrig ist, wird dasselbe stärker erhitzt, damit alle Kohle vollständig durch das darüber strömende Sauerstoffgas oxydirt werde.

Ist die organische Substanz vollständig verbrannt, so läfst man noch ferner Sauerstoff durch den Apparat strömen, und verfährt wie vorher. Das Schiffchen wird aus der Verbrennungsröhre nach dem Erkalten vorsichtig durch einen am Ende etwas gekrümmten Draht herausgezogen.

Diese Methode erfordert um so mehr Aufmerksamkeit, je leichter die Substanz beim Erhitzen flüchtige brennbare Dämpfe in gröfserer Menge giebt. Bei unvorsichtigem Erhitzen werden diese so schnell über das glühende Kupferoxyd getrieben, dafs sie nicht vollständig verbrannt werden und sich dann entweder in den Absorptionsapparaten condensiren, oder aus denselben entweichen, so dafs man sie oft durch den Geruch wahrnehmen kann. Es verbreiten sich dann ferner Dämpfe, besonders wenn sie specifisch schwer sind, in dem leeren Theil der Röhre, können sich nahe am Stöpsel condensiren, und sind dann, wenn sie sich nicht ohne Rückstand oder auch nur schwer verflüchtigen lassen, nicht vollständig zu verbrennen.

Dies Diffundiren oder Einfliefsen von Dämpfen gegen den Sauerstoffstrom kann man durch etwas schnelleres Strömen des Sauerstoffs so weit einschränken, dafs es ohne Nachtheil ist, wenn man dafür sorgt, dafs keine Explosionen stattfinden können. Diese lassen sich mit Sicherheit vermeiden, wenn man, wie Warren angegeben hat, vor dem Kupferoxyd eine dichte Schicht (10 Cm. reichen aus) von feinfaserigem Asbest, so dafs die Fäden kreuz und quer durcheinander liegen, in das Verbrennungsrohr bringt. Der Asbest mufs vorher in Wasserdampf geglüht und mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen sein. Wird nun das Kupferoxyd gleich hinter dem Asbest glühend gehalten, so erfolgen keine Explosionen, da die Entzündung des passirenden Gasgemisches sich in dem nicht erhitzten Asbest nicht fortpflanzt. Man kann dann von Anfang an das Sauerstoffgas schneller strömen lassen, etwa 10 CC. in 1 Minute, und das Fortschreiten des Erhitzens so reguliren, dafs das Gas mit nicht zu grofser Geschwindigkeit in den Kaliapparat eintritt.

Wenn das in den Kaliapparat gelangende Gas fast reine Kohlensäure ist, und noch mehr, wenn das zugeleitete Sauerstoffgas durch zu Anfang der Analyse gebildetes metallisches Kupfer verschluckt wird, kann ein Zurücksteigen der Kalilösung erfolgen. Wenn dies auch nun, und zwar nur im letztern Fall, nur durch Diffusion des in der ersten Kugel des Kaliapparats enthaltenen Wasserdampfs in das Chlorcalciumrohr einen Einflufs auf das Resultat der Analyse ausüben kann, so ist es doch zu empfehlen, von Anfang der Operation an mit dem

Digitized by Google

Sauerstoff ein wenig ($\frac{1}{6}$) Luft eintreten zu lassen. Zur vollständigeren Verhinderung der Diffusion kann man das Glasrohr in der Chlorcalciumröhre an dem inneren Ende capillär ausziehen.

Die Vortheile dieser Methode sind sehr überwiegend. Man braucht die organische Substanz nicht gepulvert anzuwenden, sondern kann sie in ganzen Stücken der Untersuchung unterwerfen; daher sich diese Methode vorzüglich auch für solche Substanzen eignet, welche wegen ihrer Zähigkeit sich nicht pulvern lassen, oder welche von einem halb flüssigen Aggregatzustande sind. Ferner kann man sich jedesmal vollkommen überzeugen, ob die angewandte organische Substanz vollkommen frei von unorganischer Materie sei. Denn hinterläfst sie nach der Verbrennung eine geringe Menge von Asche, so kann diese dem Gewichte nach bestimmt werden, wenn man vorher das Schiffchen gewogen hat. Hat man nicht die reine organische Substanz zur Untersuchung angewandt, sondern die Verbindung derselben mit einer unorganischen feuerbeständigen Base, so braucht die Menge derselben nicht durch einen besonderen Versuch ermittelt zu werden, weil sie ihrer ganzen Menge nach im Schiffchen zurückbleibt, und gewogen werden kann. Deshalb wendet man diese Methode vortheilhaft zur Untersuchung von Verbindungen an, von denen man sich keinen grofsen Vorrath verschaffen kann. Ferner ist bei Anwendung dieser Methode die Bestimmung des Wasserstoffs genauer, und endlich bleibt das Kupferoxyd nach der Verbrennung vollkommen rein und unverändert zurück, und kann zu neuen Untersuchungen angewandt werden.

Ist die organische Substanz mit einer Base verbunden, die sich vollkommen durch die Hitze reducirt, wie z. B. mit Silberoxyd, oder die beim Erhitzen das Platin des Schiffchens sehr angreifen kann, wie Bleioxyd, so wendet man ein Schiffchen von Porcellan an.

Wenn daher diese Methode zwar bei der Analyse fast aller organischen Körper vorzugsweise zu empfehlen ist, so ist sie es doch besonders bei der von solchen Substanzen, welche schwerer verbrennbar sind. Ist anzunehmen, dafs dieselben beim Erhitzen leicht flüchtige Verbindungen geben, so schaltet man eine Asbestschicht ein. Wenn man eine Reihe von Verbrennungen hintereinander vornehmen will, so braucht man nur nach der ersten Verbrennung ein neues Schiffchen mit Substanz statt des herausgenommenen einzuschieben, wodurch viel Zeit erspart wird.

Um das Diffundiren unverbrannter Gase in einen Theil der Röhre, der nicht erhitzt werden kann, und das Eintreten von Explosionen zu vermeiden, wird die Verbrennung auch häufig auf folgende Weise ausgeführt. Das hintere Ende des Verbrennungsrohrs zieht man zu einer engen Röhre aus, die nach dem Austrocknen des Rohrs zugeschmolzen wird, bringt eine Schicht (15 Cm.) gekörntes, trocknes

Digitized by Google

Kupferoxyd hinein, darauf das Schiff mit der Substanz und wieder eine längere Schicht Kupferoxyd, aber nicht reines gekörntes, sondern gemischtes (S. 888). Nachdem die Röhre in den Ofen gelegt und mit dem Absorptionsapparate verbunden ist, erhitzt man das Kupferoxyd zu beiden Seiten der Substanz, so weit das geschehen kann, ohne die letztere selbst zu zersetzen, und erst, wenn dasselbe glüht, fängt man an, allmälig das Schiff zu erhitzen, bis es schliefslich ebenfalls glüht. Sobald keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, verbindet man das hintere Ende mit einem Apparat, um Sauerstoff durchzuleiten, bricht die feine Spitze in dem Schlauch ab, und verbrennt nun vollständig in Sauerstoffgas.

Sind in der organischen Substanz feuerbeständige unorganische Substanzen enthalten, so bleiben diese als Asche in dem Schiffchen zurück, und zwar mit einem Gehalt an Kohlensäure, wenn in der organischen Substanz ein Alkali oder eine alkalische Erde enthalten war. Um sämmtliche Kohlensäure zu erhalten, müfste man dann diese Kohlensäure noch bestimmen oder noch in den benutzten Kaliapparat überführen. Besser ist es aber, dies Zurückbleiben der Kohlensäure in dem Rückstand zu verhindern. Es kann dies dadurch geschehen, dafs man in das etwas geräumige Platinschiffchen mit der zu untersuchenden Substanz eine hinreichende Menge von geschmolzenem Borax bringt. Derselbe treibt beim spätern stärkern Erhitzen alle Kohlensäure aus.

Was nun die Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen betrifft, so ist von der Bestimmung des Stickstoffs in denselben schon S. 790 ausführlich die Rede gewesen. Den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt man in einer zweiten gewogenen Menge nach einer der so eben angegebenen Methoden, nur schaltet man vor der letzten Schicht reines Kupferoxyd eine Schicht metallisches Kupfer ein (S. 791), um sicher zu verhindern, dafs Stickoxydgas in die Absorptionsapparate gelangt. Es kann sich dieses Gas bilden, besonders wenn der Stickstoff durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetrichter Säure in die Verbindung eingeführt ist. — Auch bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen durch Kupferoxyd ohne Hülfe des Sauerstoffgases wird in keiner Periode der Operation das sich entwickelnde Gas vollständig durch die Kalilösung absorbirt; es ist daher nicht zu unterlassen, an dem Kaliapparat noch eine kleine Röhre mit Chlorcalcium anzubringen (S. 895). Verbrennt man in einem Sauerstoffstrome, so mufs man, auch bei Anwendung einer Asbestschicht, das Gas langsam zuleiten, damit kein zu grofser Theil des metallischen Kupfers in Oxyd übergeführt wird. Zu Anfang des Versuchs wird das Rohr mit atmosphärischer Luft gefüllt; man erhitzt die ganze Schicht metallisches Kupfer nicht sofort gleichmäfsig, son-

Digitized by Google

dern bringt eine kleine Menge erst einige Minuten zum Glühen, bevor auch das Uebrige erhitzt wird.

Enthält eine organische Substanz Schwefel, so wird dieser durch eine besondere Untersuchung nach einer der S. 463 beschriebenen Methoden bestimmt. — Würde man eine schwefelhaltige Substanz ohne Weiteres nach einem der angegebenen Verfahren durch Kupferoxyd oder Sauerstoff verbrennen, so würde mit dem Wasserdampf und der Kohlensäure auch schweflichte Säure entweichen. Das Austreten von schweflichter Säure findet aber, wie Carius angegeben hat, nicht statt, wenn man zur Verbrennung chromsaures Bleioxyd anwendet, und die vordere Schicht (10 bis 20 Cm. lang) von reinem chromsaurem Bleioxyd nur bis zum schwachen Glühen erhitzt. Eine solche Schicht von schwach glühendem chromsaurem Bleioxyd absorbirt alle schweflichte Säure, auch wenn man mit Kupferoxyd ohne oder mit Sauerstoffgas verbrennt. Man kann auch eine etwa 10 Cm. lange Schicht von linsengroſsen Stücken eines vorher geschmolzenen Gemenges von 9 Theilen neutralem und 1 Theil saurem chromsaurem Kali's vorlegen, und diese noch nicht bis zum dunkelsten Rothglühen erhitzen. Es werden dadurch auch gröſsere Mengen von schweflichter Säure wie auch von Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas aus den überstreichenden Gasen vollständig entfernt.

Enthält die organische Substanz Chlor, so wird dieses in einer besondern Menge nach den S. 734 beschriebenen Methoden bestimmt. — Bei der Verbrennung mit Hülfe von Kupferoxyd kann sich Kupferchlorür oder Chlorwasserstoffgas oder auch freies Chlorgas bilden. Wendet man zur Verbrennung chromsaures Bleioxyd an, so bildet sich basisches Chlorblei, welches weniger flüchtig als Kupferchlorür ist. Man erhält übrigens auch beim Verbrennen nach einem der andern Verfahren das Wasser und die Kohlensäure vollständig frei von Chlor oder Kupferchlorür, wenn man, wie bei Gegenwart von Schwefel, eine Schicht eines geschmolzenen Gemenges von chromsaurem und saurem chromsaurem Kali vorlegt.

Bromhaltige organische Substanzen werden wie chlorhaltige untersucht. Bei der Verbrennung jodhaltiger Substanzen schaltet man eine Schicht metallisches Kupfer ein, als wenn die Substanz Stickstoff enthält. Ein erhitztes Gemenge von chromsaurem und saurem chromsaurem Kali absorbirt das Jod nicht.

Wenn eine Substanz sehr schwer verbrennbar ist, wie z. B. Graphit, so muſs man statt des Glasrohrs ein Porcellanrohr anwenden. Der Gebrauch eines solchen Rohrs auch zu andern Fällen ist nur mit dem Nachtheil verbunden, daſs der Inhalt der Röhre nicht zu sehen ist, hat dagegen aber den Vortheil, daſs die Röhre durch das Erhitzen nicht leidet. Enthält das Rohr Schichten verschiedener Substanzen,

Digitized by Google

wie Asbest, Kupferoxyd, metallisches Kupfer, geschmolzenes chromsaures Kali, so werden die Endpunkte derselben aufsen auf der Röhre beim Einfüllen markirt. Das Kupferoxyd kommt zwischen zwei Asbestpfropfen, man nimmt dazu das Gemenge von gekörntem und gepulvertem Oxyd (S. 888).

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Steinkohlen etc. verbrennt man diese am bequemsten in einem Sauerstoffstrom. Man legt, um sicher vor Explosionen zu sein, vor dem Kupferoxyd eine Schicht Asbest ein (S. 905), und hinter dem Kupferoxyd eine Schicht des Gemenges von chromsaurem und saurem chromsaurem Kali (S. 908), um schweflichte Säure festzuhalten.

Cloëz wendet statt des Glasrohrs ein schmiedeeisernes Rohr von 115 Cm. Länge und 20 bis 22 Mm. Weite an, welches im Innern durch Glühen und Einleiten von Wasserdampf mit einer Oxydschicht überzogen ist, und nahe in der Mitte eine Schicht von 25 Cm. gekörntes Kupferoxyd enthält. In die beiden Enden werden halbcylindrische, mit einem Eisendraht zum Herausziehen versehene Rinnen von starkem Eisenblech geschoben. Die 20 Cm. lange Rinne des hinteren Endes dient zur Aufnahme verschiedener Substanzen, je nach der Natur des zu analysirenden Körpers; bei stickstoffhaltigen Körpern enthält sie metallisches Kupfer, bei chlor- oder schwefelhaltigen Mennige oder chromsaures Bleioxyd, bei schwer verbrennlichen Kupferoxyd, in anderen Fällen bleibt sie ganz weg. Die vordere 30 Cm. lange Rinne wird zu $\frac{2}{3}$ mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd gefüllt. Das so hergerichtete Rohr wird in einem Ofen, aus dem es zu beiden Seiten 20 Cm. herausragt, zum Glühen erhitzt und durch langsames Durchleiten von trockner Luft von Wasser befreit. Das in dem Rohr selbst oder in einer andern Vorrichtung erkaltete Kupferoxyd oder chromsaure Bleioxyd der vorderen Rinne wird mit der zu analysirenden Substanz rasch gemengt und wieder eingeschoben. Nach der Vorlage der Absorptionsapparate wird die Verbrennung unter fortwährendem Durchleiten eines langsamen Stromes von trockner Luft wie gewöhnlich zu Ende geführt. — Bei diesem Verfahren ist jedoch zu bemerken, dafs beim Erhitzen einer Stelle des Rohrs sich die Temperaturerhöhung auf eine etwa 4mal so weite Strecke ausdehnt, als das bei Glas oder Porcellan der Fall ist. Man mufs deshalb auch das Rohr weiter als 20 Cm. aus dem Ofen hervorragen lassen oder es aufsen abkühlen, weil sonst die Stöpsel zu heifs werden. Ferner erhält man Kohlensäure und Wasser durch Durchleiten von Luft durch das vorher inwendig oxydirte glühende Rohr; beim Glühen in einem Gasofen in einer Stunde gegen 25 Mgrm. Wasser und 5 Mgrm. Kohlensäure. Es wird dies davon herrühren, dafs durch glühendes Eisen die Verbrennungsgase des Ofens in das Rohr diffun-

Digitized by Google

diren, zum Theil auch wohl von nach innen fortschreitender Verbrennung des Eisens. Zur Ausführung einer genauen Kohlenstoffbestimmung ist daher ein eisernes Rohr nicht zu verwenden, und zu einer Wasserstoffbestimmung gar nicht, wenigstens nicht in einem Gasofen.

Es ist bis jetzt nur von der Untersuchung organischer Körper von festem Aggregatzustande gesprochen worden. Bei der Analyse flüssiger organischer Substanzen mufs ein etwas verändertes Verfahren eingeschlagen werden, besonders wenn sie zugleich sehr flüchtig sind.

Ist die organische Substanz halb- oder dickflüssig, und dabei gar nicht, oder nur sehr schwer flüchtig, wie die fetten Oele oder die sogenannten natürlichen Balsame, so kann sie oft in einem Schiffchen abgewogen werden, und dann behandelt man sie nach dem S. 903 beschriebenen Verfahren.

Sind aber die organischen Substanzen leichtflüssig und dabei sehr flüchtig, so werden sie in kleine Glaskugeln eingeschlossen. Solche Glaskügelchen, wie sie auch zum Abwägen von flüchtigen Chlormetallen und von anderen flüchtigen Flüssigkeiten angewandt werden (S. 590), werden aus dünnwandigen Glasröhren von leicht schmelzbarem Glase leicht bereitet. Man wägt sie zuerst leer und füllt sie mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Weise, dafs man sie erwärmt, und mit der Spitze in die Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten der Kugel tritt ein Theil der letzteren in dieselbe. Einige Chemiker schmelzen die Spitze des Glaskölbchens wieder zu; dies ist aber in den meisten Fällen nicht nöthig, denn wenn die Flüssigkeit nicht sehr flüchtig und der Hals des Kölbchens ziemlich lang ist, so verdampft während des Wägens nichts von der Flüssigkeit. Nach dem Wägen schiebt man das Kölbchen in das Verbrennungsrohr eines Apparates, der schon vorher zusammengestellt ist, und durchgeglühtes wasserfreies Kupferoxyd enthält. Darauf verfährt man ganz so, als wenn man das Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht hat.

Ist die organische Substanz aber sehr flüchtig, so schmelzt man, nachdem man das Glaskölbchen gefüllt hat, die Spitze desselben zu. Nach dem Wägen macht man im Halse einen feinen Feilstrich, bricht dann die Spitze rasch ab, und bringt schnell Kölbchen und Spitze in das Verbrennungsrohr.

Nur bei ganz aufserordentlich flüchtigen Flüssigkeiten bringt man das Glaskölbchen zugeschmolzen in das Verbrennungsrohr. Dann mufs es aber von sehr dünnem Glase sein, und man mufs dafür sorgen, dafs das Glaskölbchen möglichst ganz mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, damit bei einer Hitze von ungefähr 40°, die man an der Stelle des Verbrennungsrohrs, wo das Kölbchen liegt, durch eine glühende Kohle erzeugt, das Kölbchen schon durch die

Digitized by Google

Ausdehnung der Flüssigkeit zersprengt wird. Wendet man beim Zersprengen des Kölbchens eine stärkere Hitze an, und wird dasselbe durch den Dampf der Flüssigkeit zersprengt, so entwickelt sich mit einem Mal zu viel Dampf, so dafs ein Theil desselben unoxydirt entweichen kann, auch wenn er über eine sehr lange Schicht von glühendem Kupferoxyd streicht, und wenn man auch sogleich mit Erhitzung der Stelle, wo das Kölbchen lag, aufhört. Es wird dann leicht ein Theil des Kupferoxyds in die Chlorcalciumröhre geschleudert. Man wendet daher dieses Verfahren nur in seltenen Fällen an.

Die Glaskölbchen kann man auch bei der gewöhnlichen Methode der Verbrennung anwenden. Man schüttet in die Verbrennungsröhre erst etwas Kupferoxyd, dann das Glaskölbchen (besser in diesem Fall zwei statt eines), und zwar so, dafs der Hals des Kölbchens der Spitze des Verbrennungsrohrs zugekehrt ist, und füllt darauf das Rohr mit Kupferoxyd. Dieses mufs auf die S. 895 beschriebene Weise vorher von aller Feuchtigkeit befreit worden sein, und nach dem dort erörterten Verfahren in die Röhre geschüttet werden.

Da bei Erhitzung der mit der organischen Flüssigkeit gefüllten Glaskölbchen in der Verbrennungsröhre zuletzt noch Dämpfe in den Kölbchen bleiben, oder sich selbst Kohle in denselben absetzen kann, die auch, wenn durch das Verbrennungsrohr Sauerstoffgas geleitet wird, nicht vorbrennt, so ist es zweckmäfsig, die Kugel, ehe man den Hals derselben auszieht, mit trockenem Kupferoxyd, oder besser mit chromsaurem Bleioxyd zu füllen, dann erst den Hals zu verlängern, sie zu wägen, darauf etwas zu erhitzen, um die Flüssigkeit in dieselbe aufsteigen zu lassen, sie wiederum zu wägen, und sie endlich in das Verbrennungsrohr zu bringen. Durch gelindes vorsichtiges Erwärmen der Stelle, wo die Kugel liegt, entweicht nach und nach alle Flüssigkeit aus der Kugel; der Dampf wird durch das glühende Kupferoxyd, worüber er strömt, zersetzt. Um die letzten Spuren des Dampfes, und die etwa in dem Kölbchen abgesetzte Kohle zu oxydiren, wird dann auch die Stelle des Rohres, wo das Kölbchen liegt, bis zum Glühen gebracht.

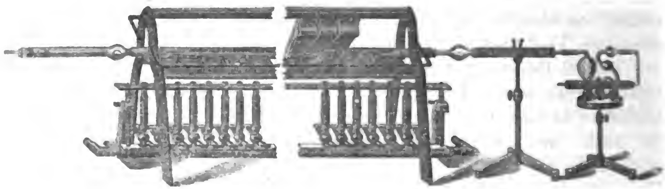
Bei allen Verbrennungen von flüchtigen Flüssigkeiten in einem Sauerstoffstrome ist übrigens anzurathen, das glühende Kupferoxyd von der Glaskugel durch eine Asbestschicht zu trennen (S. 905).

Je flüchtiger die Flüssigkeit ist, je leichter mifslingt eine Analyse bei dem angegebenen Verfahren, weil sich ein regelmäfsiges Verdampfen der Flüssigkeit aus einem ganz gefüllten Kölbchen kaum erreichen läfst. Sobald sich in dem Kölbchen ein Dampfbläschen bildet, wird gleich eine gröfsere Menge der Flüssigkeit ausgetrieben und dadurch eine plötzliche Dampfentwickelung verursacht. Dasselbe tritt ein, wenn man die bis auf einen Theil des engen Halses mit der

Digitized by Google

Flüssigkeit ganz gefüllte zugeschmolzene Kugel durch gelindes Erwärmen zersprengt. Das vollständige Füllen einer solchen Kugel läfst sich aufserdem nur durch wiederholtes Abdestilliren eines Theils der Flüssigkeit aus dem Kölbchen erreichen, wodurch die Zusammensetzung der in der Kugel befindlichen Flüssigkeit von der zu analysirenden verschieden wird, sobald diese aus einem Gemisch von Flüssigkeiten mit verschiedenen Dampfspannungen besteht.

Diese Uebelstände lassen sich dadurch vermeiden, dafs man die Kugel in dem Rohr zertrümmert bei einer mehr oder weniger niedrigen Temperatur. Es kann dies auf folgende Weise ausgeführt werden. Man bläst das leere Verbrennungsrohr etwa 15 Cm. vom Ende ein wenig auf und verengt es unmittelbar dahinter bis auf ungefähr 8^{mm}, so dafs die Kugel mit der zu verbrennenden Flüssigkeit nicht hindurch geht.



Das Zerdrücken der Kugel geschieht durch weiteres Einschieben des Glasrohrs, durch welches das Sauerstoffgas eingeleitet wird. Dem Kölbchen, der angeblasenen Erweiterung und dem Glasrohr kann man leicht die Dimensionen geben, dafs das Kölbchen dem Glasrohr nicht ausweichen kann. Das zuleitende Glasrohr wird wie folgt hergerichtet: In eine Barometerröhre von passender Stärke bläst man seitlich eine sehr feine Oeffnung und läfst gleich dahinter das Rohr vollständig zufallen, ohne dadurch den Querschnitt in seinem Umfange merklich zu ändern. Ungefähr 12 Cm. weiter schmilzt man das Rohr ab und giebt ihm durch Aufdrücken eine ebene Endfläche.

In dem längern Theil des Verbrennungsrohrs bringt man zuerst die Asbestschicht, etwa 5 Cm. von der verengten Stelle entfernt, dann das Kupferoxyd. Der Raum vor dem Asbest dient zur spätern Aufnahme des Halses der Kugel; das Kupferoxyd darf nicht durch Verbrennen von metallischem Kupfer dargestellt sein (S. 888). Von leicht flüchtigen Substanzen, z. B. von Aether, verdampft nämlich auch bei 0° in Sauerstoffgas mehr (etwa das Doppelte) als vollständig durch dasselbe verbrannt werden kann, so dafs über das Kupferoxyd Wasserdampf, Kohlensäure und noch zu verbrennende Gase streichen. Eine Schicht von 30 Cm. gutem Kupferoxyd ist bei nicht gar zu un-

Digitized by Google

vorsichtigem Operiren ausreichend. Die Asbestschicht kann bei sehr flüchtigen Substanzen ungefähr 15 Cm. lang sein, es läfst sich dann das Ende am Kupferoxyd glühen und die Kugel gleichzeitig abkühlen.

Die Röhre legt man in den Ofen, so dafs die Rinne nur bis an den Asbest reicht, glüht sie in Sauerstoff aus, läfst das vordere Ende vollständig erkalten, schiebt dann das zugeschmolzene dünnwandige Kölbchen, theilweise mit der Flüssigkeit gefüllt, den Hals voran bis in die Erweiterung, und schliefst das Rohr mit einem Stöpsel, in welchem das beschriebene Zuleitungsrohr gut pafst, und sich mäfsig leicht, auch wenn der Stöpsel eingesetzt ist, hin- und herschieben läfst. Nachdem die hierbei eingetretene feuchte Luft wieder aus dem Verbrennungsrohr verdrängt ist, legt man die Absorptionsapparate vor, kühlt die Kugel ab, und zerbricht, wenn auch das Kupferoxyd an dem Asbest wieder glüht, das Kölbchen durch Vorschieben des Rohrs, worauf man dieses wieder so weit zurückzieht, dafs die seitliche Oeffnung dicht an dem Stöpsel ist. Das Sauerstoffgas kann so schnell zugeleitet werden, dafs in die erste Kugel des Absorptionsapparats etwa 10 bis 15 CC. Gas in einer Minute eintreten. Wird auch nach einiger Zeit nur ein geringer Theil des Gases von der Kalilösung absorbirt, so kann die Temperatur der Kugel etwas gesteigert werden, geht das Gas zu schnell in den Kaliapparat, so mäfsigt man den Strom des Sauerstoffgases. Das weitere Verfahren ist das frühere.

Soll eine gasförmige Substanz verbrannt werden, so kann man in der Luftleitung zwischen der Gabel und den Reinigungsapparaten (S. 900) eine T-Röhre einschalten, wenn das Gas durch eine Flüssigkeit, wie Quecksilber, eingedrückt werden soll, oder zwei T-Röhren, wenn man es durch Luft einführen will (S. 834). Nachdem die das Kupferoxyd (die Schicht desselben braucht nicht lang zu sein) und eine Asbestschicht (S. 905) enthaltende Verbrennungsröhre ausgeglüht ist, und das Kupferoxyd dicht am Asbest glüht, legt man die Absorptionsapparate vor und leitet, während das Sauerstoffgas mäfsig strömt, das zu untersuchende Gas langsam ein. Verdrängt man es aus einem längeren Glasgefäfs durch Luft, so ist bei richtiger Lage dieses Gefäfses, die sich nach dem specifischen Gewicht des Gases richtet, das Durchleiten des 6fachen Volumens Luft dazu ausreichend. Wenn der Asbest sorgfältig eingefüllt ist, so ist eine Explosion nicht zu befürchten. Es können nach diesem Verfahren gröfsere Mengen eines Gases der Untersuchung unterworfen werden, als zur Verpuffung im Eudiometer, aber man erfährt so nur den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Fresenius hat schon früher nach einem im Wesentlichen gleichen Verfahren gute Resultate erhalten.

Aufser den beschriebenen Methoden zur Verbrennung organischer

Digitized by Google

Körper sind zur Analyse derselben noch **Methoden** angegeben, die **auf anderer Grundlage** beruhen.

Ladenburg bringt eine gewogene Menge der organischen Substanz in einem sehr dünnwandigen Glaskügelchen mit weitem stumpf zugeschmolzenem Hals oder in einem kleinen Cylinder mit eingeschliffenem Stöpsel, wie sie bei der Bestimmung der Dampfdichte benutzt werden, in ein unten zugeschmolzenes gereinigtes Glasrohr, darauf eine gewogene Menge reines jodsaures Silberoxyd, und zwar so viel, dafs der Sauerstoff der Jodsäure zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz sicher ausreicht, und endlich reine concentrirte Schwefelsäure. Das Rohr wird darauf in passender Entfernung von der Oberfläche der Schwefelsäure zu einer dickwandigen engen Glasröhre ausgezogen, die in eine kurze capillare Spitze endet. Nach vollständigem Erkalten schmilzt man die äufserste Spitze zu, ohne dabei das Rohr, welches man an dem mit Schwefelsäure gefüllten Theil anfafst, zu erwärmen, wägt es nach einiger Zeit und erhitzt es in einem Luftbade (S. 666) 1 bis 2 Stunden bis zu 200°—250°, je nachdem die Substanz leicht oder schwer zersetzt wird. Das erkaltete Rohr erhitzt man an der äufsersten Spitze, so dafs es aufgeblasen wird, verbindet es unter Einschalten einer mit durch Schwefelsäure benetzten Bimstein gefüllten Glasröhre, an der die Mündungen capillar sind, mit einer Luftpumpe, pumpt aus, läfst Luft eintreten, erwärmt unter Schütteln bis höchstens 60°, läfst erkalten, pumpt aus und wiederholt das Erwärmen und Auspumpen, bis dadurch keine Gewichtsverminderung des Rohrs mehr eintritt. Die Gewichtsabnahme ergiebt die Menge der entstandenen Kohlensäure.

Man sprengt nun den Kopf des Rohrs ab, bringt den Inhalt durch Ausspülen mit Wasser in einen verschliefsbaren Kolben, verdünnt noch mit Wasser und erwärmt den verschlossenen Kolben längere Zeit auf einem Wasserbade, wodurch das ausgeschiedene freie Jod allmälig wieder in Jodsilber und jodsaures Silberoxyd zurückgeführt wird, so dafs der Niederschlag seine schwärzliche Farbe verliert. Nach dem vollständigen Erkalten und Absetzen des Niederschlags giefst man die klare Flüssigkeit in ein gröfseres Becherglas, und wäscht den Niederschlag einige Male mit nicht zu geringen Mengen Wasser aus, wobei man aber vor dem Abgiefsen das Absetzen des Niederschlags abwartet. Die abgegossene Lösung verdünnt man bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter, setzt etwas Jodkalium hinzu, und nimmt das sich bildende freie Jod mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron vorsichtig bis auf eine noch wahrnehmbare gelbliche Färbung weg. Befinden sich am Boden des Glases noch Stückchen von jodsaurem Silberoxyd, so geht von diesen eine Färbung der Flüssigkeit aus, indem sie langsam zersetzt werden, schneller, wenn man

Digitized by Google

ein Stückchen festes Jodkalium hineinwirft und die sich bildende concentrirte Lösung desselben am Boden läfst. Wenn diese Zersetzung beendet ist, löst man den Rückstand in dem Kolben durch festes Jodkalium und wenig Wasser auf, bringt in das ausgespülte Rohr ebenfalls etwas Jodkalium und einige Tropfen Wasser, bringt beide Lösungen in das Becherglas und titrirt fertig, zuletzt nach Zusatz von etwas Stärkekleister.

Aus der Menge der zersetzten Jodsäure ergiebt sich die Menge des Sauerstoffs, die zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz verbraucht ist. Durch Addition dieser Sauerstoffmenge und der Menge der angewandten Substanz erhält man das Gesammtgewicht der durch Oxydation der organischen Substanz entstandenen Producte. Diese bestehen nur aus Kohlensäure und Wasser, falls die organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und in diesem Falle ergiebt die Subtraction des gefundenen Gewichts der Kohlensäure von diesem Gesammtgewicht das Gewicht des gebildeten Wassers. Eine Controle der Wasserstoffbestimmung ist demnach hierbei nicht möglich. — Bei dem gewöhnlichen Verfahren bei der Elementaranalyse erhält man in gleichem Falle die zur Oxydation nothwendige Menge Sauerstoff durch Subtraction des Gewichts der angewandten Substanz von der Summe der Gewichte der gefundenen Kohlensäure und des gefundenen Wassers.

Bei dem beschriebenen Verfahren ist das vollständige Entfernen der Kohlensäure aus der Schwefelsäure schwierig (S. 774), und es ist nöthig, die anzuwendende Schwefelsäure vorher von absorbirter Luft zu befreien; die Bestimmung der unzersetzten Jodsäure durch Titriren gelingt bequemer, wenn man statt des jodsauren Silberoxyds jodsaures Kali anwendet; das letztere ist aufserdem leichter rein zu erhalten, und man ist nicht genöthigt, gröfsere Mengen von Jodkalium anzuwenden, die nachtheilig auf die Jodreaction wirken (S. 630). Wendet man zur Bestimmung des Jods schweflichte Säure an, wie es von Ladenburg geschehen ist, so erhält man schwankende Resultate (S. 937). — Zur Ermittelung des zur Oxydation einer organischen Substanz nothwendigen Sauerstoffs ist diese Methode zu empfehlen.

A. Mitscherlich hat zur Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in organischen Substanzen eine Methode angegeben, nach welcher man die organische Substanz in Chlorgas erhitzt, und die Zersetzungsproducte über glühende Kohlen leitet. Es soll dadurch sämmtlicher Wasserstoff in Chlorwasserstoff und sämmtlicher Sauerstoff in Kohlensäure und Kohlenoxyd übergeführt werden. Er leitet die austretenden Gase nach einander durch eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zur Absorption des Chlorwasserstoffgases durch eine Lösung von Zinnchlorür in zwei Theilen Wasser und einem

Theil Alkohol zur Entfernung des Chlorgases, durch eine Lösung von Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure, und durch Lösungen von Kupferchlorür in starker Chlorwasserstoffsäure zur Absorption des Kohlenoxyds. Die Absorptionsapparate werden vorher mit Stickstoffgas gefüllt gewogen, und nach beendeter Zersetzung wird wieder Stickstoffgas durchgeleitet.

Es ist nun aber der Absorptionscoefficient:

für Cl und eine gesättigte Lösung von $PbO\,NO_5$	bei	19,7°	2,6
„ CO_2 „ „ „ „ „ „	„	18,2	0,57
„ CO „ „ „ „ „ „	„	17,6	0,012
„ CO_2 und die angewendete Lösung von Sn Cl	„	16,6	0,52
„ CO „ „ „ „ „ „	„	21,6	0,045
„ CO und eine Lösung von Kalihydrat in 2 Th. Wasser	„	20	0,002

Ferner beträgt die Dampfspannung:

für eine gesättigte Lösung von $PbO\,NO_5$	bei	20°	17,4^{mm}.
für die angewendete Zinnchlorürlösung	„	18	28 „
erniedrigt durch überschüssige Kalilösung auf		18	18 „
für die Lösung von Kalihydrat	„	20	9,2 „
für eine Lösung von Kupferchlorür in starker H Cl	„	19	9 „

Diese Zahlen sprechen gegen die Möglichkeit, nach dem nicht einfachen Verfahren zuverlässige Resultate zu erhalten.

LXIII. Sauerstoff.

Wie in den verschiedenen Verbindungen der Sauerstoff seiner Menge nach bestimmt werden kann, ist an den betreffenden Stellen dieses Werkes erörtert. Hier soll nur die Rede davon sein, auf welche Weise die Menge des gasförmigen freien Sauerstoffs ermittelt werden kann. Es geschieht dies durch Messen des Volumens oder durch Wägung.

Bestimmung des freien Sauerstoffs durch Messung. — In einem gemessenen Volumen des Gasgemenges über Quecksilber führt man nach Zusatz von überschüssigem Wasserstoffgas das Sauerstoffgas durch Verpuffen in Wasser über, und mifst die dadurch bewirkte Volumverminderung. Das Wasserstoffgas wird elektrolytisch entwickelt, indem man als positiven Pol flüssiges Zinkamalgam anwendet. Im Uebrigen ist hierbei Alles zu beachten, was S. 877 angegeben ist, namentlich auch das Verhältnifs von explosivem Gas und Stickstoffgas. Bestand das Gasgemenge nur aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, so ist $\frac{1}{3}$ des verschwindenden Volumens Sauerstoff; bei Gegenwart von brennbaren Gasen sind weitere Messungen erforderlich, wie dies S. 878 angegeben ist. Ist neben Stickstoff

Digitized by Google

Kohlensäure vorhanden, so mufs die Kohlensäure zuvor durch Kalihydrat entfernt werden, weil sonst ein Theil der Kohlensäure durch das Wasserstoffgas in Kohlenoxyd verwandelt wird (Regnault).

Diese Methode ist zur Untersuchung der atmosphärischen Luft schon vor langer Zeit von Fontana und Volta, aber sehr unvollkommen in Instrumenten, welche man Eudiometer nannte, später erst von Gay-Lussac und Humboldt auf eine richtige und zweckmäfsige Weise ausgeführt worden. In neuerer Zeit hat sie durch die Bemühungen von Regnault, besonders aber durch die von Bunsen die höchste Genauigkeit erreicht.

Statt das Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch den elektrischen Funken zu entzünden, kann man sich, nach Döbereiner, auch des fein zertheilten Platins bedienen. Man mengt einen Theil Platinschwamm mit vier Theilen Thon und formt das Gemenge an einem Platindraht zu einer Kugel, welche durchgeglüht und dann in das Gasgemenge über Quecksilber eingeführt wird. Durch die Beimengung von Thon erhält das Platin die Eigenschaft, Sauerstoff- und Wasserstoffgas zu Wasser zu verbinden, ohne das Gasgemenge zu entzünden. Diese poröse Kugel wird aber, je nach ihrer Feuchtigkeit und dem Drucke des Gases, eine verschiedene Menge Gas condensiren, und sie würde nur anzuwenden sein unter Beachtung der erwähnten Fehlerquellen, wenn Sauerstoff in sehr geringer Menge vorhanden ist. Nach Turner wird auf diese Weise noch eine Verbindung der Gase bewirkt, wenn das Verhältnifs des einen Gases zu andern wie 1 zu 100 ist. Dann mufs man aber Kugeln anwenden, die reicher an Platin sind, und längere Zeit warten, weil der Versuch erst spät beendet ist.

Das freie Sauerstoffgas kann statt durch Wasserstoff auch durch andere Substanzen in eine nicht gasförmige Verbindung übergeführt und so aus dem Gasgemenge entfernt werden. Am geeignetsten hierzu ist wohl eine alkalische Lösung von pyrogallussaurem Kali, zuerst von Liebig empfohlen. Eine solche Lösung verschluckt Sauerstoffgas schnell und vollständig, allein es bildet sich hierbei Kohlenoxydgas, wie Boussingault und Calvert zuerst beobachtet haben. — Die Menge des Kohlenoxyds, dessen Auftreten überhaupt, wie es scheint, sich nicht vollständig verhindern läfst, scheint sich nur wenig zu verändern mit der Temperatur, bei welcher die Absorption des Sauerstoffs vor sich geht, so wie mit dem Verhältnifs von Pyrogallussäure und Kali, nimmt dagegen entschieden ab mit der Menge des Wassers. Weniger als 1 Theil Kalihydrat (KaOHO) auf 1 Theil Pyrogallussäure darf man nicht nehmen, und bei Gegenwart von wenig Wasser wendet man noch etwas mehr an, weil sonst die Absorption zu langsam vor sich geht; auf 1 Theil Pyrogallussäure und

Digitized by Google

1 Theil Kalihydrat mufs man wenigstens 1,2 Theile Wasser nehmen, weil sonst die Lösung beim Erkalten erstarrt, und eine damit getränkte Kugel nach dem Erkalten gar kein Sauerstoffgas absorbirt. Eine Auflösung von 5 Grm. Pyrogallussäure und 6 Grm. Kalihydrat in 15 CC. Wasser verschluckt 600 CC. Sauerstoffgas vollständig unter erheblicher Erwärmung und Bildung von 8 CC. Kohlenoxyd, während 5 Grm. Pyrogallussäure und 6 Grm. Kalihydrat aufgelöst in 7,5 CC. Wasser 600 CC. Sauerstoff unter etwas geringerer Erwärmung und unter Auftreten von nur 1 CC. Kohlenoxyd vollständig absorbirt.

In 1 CC. einer Lösung von 5 Grm. Kalihydrat in 7 CC. Wasser rührt man 0,5 Grm. Pyrogallussäure ein, läfst eine Kugel von Papiermaché (Bunsen) oder auch von Coaks sich vollsaugen, bringt sie unter Quecksilber, trocknet sie mit einem Stückchen Fliefspapier etwas ab, und schiebt sie in das ganz feuchte oder ganz trockne Gasgemenge. Nach einigen Stunden, wenn man keine merkliche Volumänderung mehr beobachtet, zieht man sie aus der Mefsröhre und bringt sie in ein daneben aufgestelltes mit Luft gefülltes Reagensglas, um zu sehen, ob sie noch Sauerstoff absorbirt. Ist das der Fall, so ist der Sauerstoff aus der Mefsröhre sicher entfernt, wenn nicht, so mufs die Kugel nach dem Auswaschen und Trocknen nochmals mit einer frischen Lösung getränkt in die Mefsröhre gebracht werden. Vor dem Ablesen wird der Wasserdampf durch eine Kalikugel (S. 772) entfernt. Sind in dem Gasgemenge aufser Wasserdampf Gase enthalten, die durch Kalihydrat absorbirt werden, so läfst man diese zuvor durch eine Kalikugel absorbiren.

Hat man eine grofse Menge des zu untersuchenden Gases, z. B. Luft, so kann man auch auf folgende Weise verfahren. Ein Glasballon von etwa 500 CC. Inhalt mit zwei einander gegenüberliegenden Hähnen füllt man mit der Luft unter Ueberdruck, taucht ihn unter Eiswasser und öffnet nach kurzer Zeit den herausragenden Hahn allmälig vorübergehend, um die überschüssige Luft herauszulassen. Die Luft im Ballon mufs feucht sein. Dann drückt man aus einer Pipette etwa 4 CC. der oben erwähnten Lösung von pyrogallussaurem Kali in den Ballon mit der Vorsicht, dafs weder Luft herein noch heraus gelangt, und legt den Ballon etwa ½ Stunde bei Seite, zuletzt unter mehrfachem Schütteln. Man taucht ihn nun wieder in das Eiswasser, öffnet den Hahn allmälig unter Wasser, so dafs dasselbe langsam eintritt, zieht den Ballon so weit heraus, dafs innen und aufsen das Wasser gleich hoch steht, während der ausragende Theil mit einem Umschlag von schmelzendem Eis umgeben ist, und schliefst den Hahn.

Nachdem der Ballon gewogen, läfst man ihn sich gerade mit dem Eiswasser füllen und wägt wieder. Aus der Gewichtszunahme läfst

Digitized by Google

sich das Volumen des nicht absorbirten Gases berechnen. Eine Aenderung des Barometerstandes ist zu berücksichtigen.

Statt des pyrogallussauren Kali's eine unter Wasser gegossene Phosphorkugel anzuwenden, ist nicht zu empfehlen. Im Fall die Temperatur der Umgebung unter 10° sinkt, geschieht in allen Fällen die Absorption sehr langsam, und ist selbst nach Verlauf von mehreren Tagen nicht vollständig. Man mufs sich stets beim Beginne des Versuchs überzeugen, ob sich die Kugel des Phosphors mit einem weifsen Nebel von phosphorichter Säure umgiebt. Ist dies der Fall, so erfolgt die Absorption vollständig. Niemals aber darf man aus der Abwesenheit solcher Nebel auf die Abwesenheit von Sauerstoff schliefsen. Bei Gegenwart von Elaylgas z. B. geht die Absorption schwer vor sich, man setzt dann am besten die Röhre in die Sonne. Nachdem die Absorption des Sauerstoffs vollendet ist, und man den Phosphor aus der Mefsröhre herausgenommen hat, werden die phosphorichtsauren Dämpfe, deren Tension nicht in Rechnung gebracht werden kann, durch eine Kalikugel absorbirt. Dies geschieht indessen schwierig, da sich die Wände der Röhre mit phosphorichter Säure beschlagen.

Bestimmung des freien Sauerstoffs durch Wägung. — Die Versuche nach dieser Methode sind besonders von Brunner, so wie von Boussingault und Dumas angestellt. Sie haben den Vortheil, dafs man bei ihnen mit einem gröfsern Luftvolumen experimentiren kann, als irgend ein Eudiometer gestattet.

Brunner hat als Absorptionsmittel des Sauerstoffs den Phosphor gewählt. Boussingault und Dumas liefsen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft durch metallisches, vermittelst Wasserstoff reducirtes Kupfer absorbiren und wägten das erhaltene Stickstoffgas. Sie machten einen Ballon luftleer, und verbanden damit eine Röhre, welche mit Hähnen versehen war, um sie luftleer machen zu können. Die Röhre war mit dem metallischen Kupfer angefüllt, und ihr Gewicht genau bestimmt worden.

Nachdem nun das Kupfer zum Rothglühen erhitzt worden war, öffnete man vorsichtig denjenigen Hahn, durch welchen die Luft eintreten sollte. Diese gab ihren Sauerstoffgehalt an das Kupfer ab. Nach einigen Minuten wurde der zweite Hahn geöffnet, so wie der am Ballon, worauf das Stickstoffgas in den Ballon trat. Um die in die Röhre eintretende Luft zu entwässern und von Kohlensäure zu befreien, war sie mit Röhren verbunden, die Schwefelsäure und Kalihydrat enthielten.

Bei offen gelassenen Hähnen strömte die Luft nach, und in dem Maafse, als sie durch das Rohr ging, verlor sie ihren Sauerstoff, so dafs der Ballon reines Stickstoffgas aufnahm. Wenn dieser ganz oder beinahe gefüllt war, schlofs man die Hähne. Man wog nun für sich

Digitized by Google

den Ballon und die Röhre, beide gefüllt mit Stickstoffgas; darauf wog man sie abermals, nachdem sie ausgepumpt waren. Der Unterschied beider Wägungen gab das Gewicht des Stickstoffgases. Andererseits ergab sich das Gewicht des Sauerstoffs durch die Gewichtszunahme, welche die mit dem Kupfer gefüllte Röhre während des Versuchs erfahren hatte.

Bestimmung des Ozons. — Den Ozongehalt der Luft ermittelt man gewöhnlich durch die mehr oder minder starke Bläuung des Jodkalium-Stärke-Papiers. Houzeau hebt indessen hervor, dafs dieses Reagens unsicher sei, denn viele Umstände haben einen bedeutenden Einflufs auf die Empfindlichkeit des Papiers. Vor allen die Feuchtigkeit; trocknes Ozon färbt das Papier gar nicht, schwach feuchtes nur wenig, und erst ganz feuchtes rasch und tiefblau. Die Reaction ändert sich ferner mit der Dauer der Aussetzung des Papiers an die Luft und mit der Temperatur. Die Färbung ist auch sehr unbeständig, indem Papier, welches durch Ozon oder atmosphärische Luft gefärbt worden, sich bei längerer Einwirkung des Ozons oder der Luft, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit mehr oder weniger rasch wieder entfärbt. Endlich wirken auch andere Stoffe, wie Chlor, nitröse Verbindungen eben so färbend und nach längerer Zeit wieder entfärbend.

Aus diesen Gründen verwirft Houzeau das Stärke-Jodkalium-Papier, und schlägt statt dessen ein schwach geröthetes mit Jodkaliumlösung getränktes Lackmuspapier vor. Dieses Papier hat die Eigenschaft vom Ozon gebläut zu werden, und zwar (wenn man das Ammoniak ausnimmt) nur allein vom Ozon, wogegen Chlor, Brom, Jod, nitröse Verbindungen, essigsaure Dämpfe die weinrothe Farbe des Papiers in eine mehr oder weniger stark gelbrothe verwandeln. Ammoniak bläut es zwar ebenfalls, aber diese Bläuung läfst sich von der durch Ozon leicht dadurch unterscheiden, dafs sie auch bei einem gerötheten Lackmuspapier stattfindet, welches kein Jodkalium enthält.

Die Bläuung des genannten Papiers durch Ozon beruht auf der Bildung von Kali aus dem Jodkalium, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Jod, welches verfliegt. Eine Lösung von Jodkalium in reinem Wasser, die man, geschützt vor Sonnenschein und Regen, längere Zeit der freien Luft aussetzt, wird durch den Ozongehalt alkalisch. Weder der gewöhnliche Sauerstoff, noch Kohlensäure, Stubenluft oder Staubtheile, welche in letzterer suspendirt sind, können diese Reaction hervorbringen.

Das Jodkalium mufs indessen neutral sein, wenn man es zu diesem Behufe anwenden will. Das im Handel vorkommende reagirt gewöhnlich etwas alkalisch; will man es vom überschüssigen Alkali befreien, so mufs man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzen, und dann bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampfen.

Digitized by Google

Enthält eine Luft oder ein Sauerstoffgas gröfsere Mengen Ozon, so leitet man das Gas durch eine Auflösung von Jodkalium (Andrews) oder schüttelt es in einer Flasche mit Jodkalium, und bestimmt das frei gewordene Jod maafsanalytisch, nachdem man etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat.

LXIV. Indium.

Bestimmung des Indiums als Indiumoxyd. — Aus einer sauren Auflösung des Indiumoxyds fällt man bei Siedehitze durch Ammoniak in geringem Ueberschufs Indiumoxydhydrat, welches nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel geglüht und gewogen wird. Das Filtrum wird zuerst für sich verbrannt und die Asche mit etwas Salpetersäure befeuchtet, wie bei der Bestimmung des Cadmiumoxyds. Besser ist es noch, die geringe Menge des am Filter haften gebliebenen Oxyds in warmer Salpetersäure aufzulösen, die Lösung in dem Tiegel einzudampfen und nach dem Zufügen der Hauptmenge des Oxyds zu glühen.

Bestimmung des Indiums als Schwefelindium. — Aus einer nur schwach sauren Lösung kann man nach Zusatz von essigsaurem Natron Schwefelindium fällen; den mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen getrockneten Niederschlag entfernt man möglichst vom Filter, verbrennt dieses in einem tiefen Porcellantiegel, fügt das Schwefelindium hinzu, und erhitzt nach Zusatz von etwas Schwefel in einem Wasserstoffstrom (S. 77).

Trennung des Indiums von anderen Metallen. — Von den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbaren Metalloxyden kann das Indiumoxyd wie das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff getrennt werden. — Von den durch Ammoniak nicht fällbaren Oxyden wird es wie das Eisenoxyd durch Fällen mit Ammoniak getrennt. Das gefällte Oxyd kann man in Chlorwasserstoffsäure auflösen und die Operation wiederholen. — Von Eisenoxyd wird es dadurch getrennt, dafs man in der etwas neutralisirten Lösung das Eisenoxyd durch schweflichte Säure in Oxydul überführt, und die Lösung kurze Zeit mit kohlensaurer Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in etwas Chlorwasserstoffsäure, entfernt die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure und fällt in dem Filtrate durch Ammoniak Indiumoxydhydrat. Nach Meyer erreicht man nach diesem Verfahren keine vollständige Trennung. Man soll die concentrirte Lösung nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron mit Cyankalium im Ueberschufs versetzen, die Lösung

Digitized by Google

sehr stark verdünnen und einige Zeit zum Sieden erhitzen, wodurch Indiumoxydhydrat abgeschieden wird, während das Eisen als Ferrocyankalium gelöst bleibt. Den erhaltenen Niederschlag löst man in etwas Salpetersäure auf, fällt mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag auf die oben angegebene Weise. — Durch Kochen mit unterschweflichtsaurem Natron oder essigsaurem Natron wird nicht alles Indium ausgefällt (Reich, Richter, Winkler, Meyer).

Digitized by Google

Zusätze.

Zu Seite 15.

Die Bestimmung des Kali's in einem Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, wie man es bei Analysen häufig erhält, wird am zweckmäfsigsten auf folgende Weise ausgeführt. Zu der etwas verdünnten Lösung der Salze in einer geräumigen Porcellanschale setzt man soviel einer Platinchloridlösung (dieselbe darf freie Chlorwasserstoffsäure enthalten) von bekanntem Gehalt an Platin, dafs das Platin etwas mehr als ausreichend ist, mit dem vorhandenen Kali Kaliumplatinchlorid zu bilden. Sobald die Lösung auf einem Wasserbade bis auf einige CC. eingedampft ist, läfst man erkalten, setzt unter Umrühren allmälig, anfangs in kleinen Portionen, ein Gemisch von etwa 2 Theilen absoluten Alkohol und 1 Theil Aether hinzu, im Ganzen vielleicht das zwanzigfache Volumen der eingedampften Lösung, filtrirt nach kurzer Zeit und wäscht den Niederschlag mit dem ätherhaltigen Alkohol aus, bis derselbe farblos abläuft. Sollte beim ersten Zusetzen des ätherhaltigen Alkohols sich eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron abscheiden, so setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis die Lösungen sich wieder vereinigt haben, und fährt dann mit dem Zusatz des ätherhaltigen Alkohols fort. Hat man etwas zu weit abgedampft, so dafs beim Erkalten sich schwefelsaures Natron abscheidet, so wird dieses in wenigem Wasser aufgelöst. Wird die Lösung beim Zusatz des ätherhaltigen Alkohols entfärbt, so fehlt es an Platin Man dampft vorsichtig ab, übergiefst den Rückstand mit etwas Chlorwasser, und setzt mehr Platinchlorid hinzu.

Der ausgewaschene Niederschlag von Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einem geräumigen Porcellantiegel gelinde erhitzt, um das Papier zu verkohlen, und dann in Wasserstoffgas bis kaum zum dunkeln Rothglühen. Die Zersetzung des Kaliumplatinchlorids geht so schnell von statten. Den Rückstand wäscht man mit heifsem Wasser vollständig aus und wägt das Platin nach dem Glühen.

Auch bei Gegenwart mancher andern Säuren und Basen, z. B. in den Stafsfurther Kalisalzen, kann das Kali auf diese Weise bestimmt werden. Nur setzt man vor dem Eindampfen der Lösung Schwefelsäure hinzu, hinreichend, um alle Basen in schwefelsaure Salze überzuführen, glüht später den durch Wasserstoffgas reducirten Rückstand an der Luft und erwärmt ihn in dem Tiegel mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser einige Zeit auf einem Wasserbade, bis das durch die Chlorwasserstoffsäure gelöste Platin sich als Schwefelplatin wieder abgeschieden hat.

Aus dem ausgewaschenen Niederschlag von schwefelsaurem Natron und Kaliumplatinchlorid kann man nach dem Abdunsten des Aethers übrigens auch das schwefelsaure Natron durch eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Chlorammonium ausziehen. Kaliumplatinchlorid wird durch die Chlorammoniumlösung nicht gelöst und nur sehr langsam zersetzt, bei schnellem Operiren ist die Menge des entstehenden Chlorkaliums kaum merklich. Der mit Chlorammonium ausgewaschene Niederschlag wird sofort in einem geräumigen Porcellantiegel getrocknet. Nach dem Erhitzen in Wasserstoffgas kann durch Wasser das Chlorkalium ausgezogen und durch Wägen oder Titriren bestimmt werden.

Aus Brom- oder Jodkalium wird zuvor das Brom oder Jod durch Eindampfen mit Chlorwasser und Chlorwasserstoffsäure vertrieben.

Zu Seite 46.

Die Abscheidung der Magnesia von den Alkalien läfst sich auch dadurch ausführen, dafs man die concentrirte Lösung, welche frei sein mufs von Ammoniaksalzen, mit etwas reiner Kalkmilch versetzt. In der filtrirten Lösung fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Wenn in einer Lösung nur die Alkalien bestimmt werden sollen, ist diese Fällung der Magnesia vor der Kalkerde und Thonerde bequem.

Zu Seite 66.

Die bisher mit Terbinerde bezeichnete Substanz scheint aus einem Gemenge von Yttererde und Erbinerde mit etwas Ceroxyd und Didymoxyd zu bestehen. Zur Trennung der Yttererde und Erbinerde werden die salpetersauren Salze der Erde in einer Platinschale über einer kleinen Gasflamme bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetrichter Säure eingedampft. Beim schnellen Abkühlen der Schale in kaltem Wasser erstarrt die zähflüssige Masse zu einem durchsichtigen, schmutzig-röthlichen Glase von solcher Sprö-

Digitized by Google

digkeit, dafs dasselbe beim Berühren nicht selten mit einer kleinen Explosion, wie eine Bologneser Flasche, in Stücke zerspringt. Man löst die Masse unter Erwärmung der Platinschale in gerade so viel Wasser auf, dafs die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint, und trennt die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifach-basisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch Decantation und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 Procent Salpetersäure enthält. Behandelt man die erhaltene Mutterlauge in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Krystallisation, und durch Behandlung der abermals zurückbleibenden Mutterlauge eine dritte u. s. f. Vereinigt man die ersten an Erbinerde reicheren Krystallisationen und behandelt man dieselben nach Zusatz von etwas Salpetersäure in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Reihe an Erbinerde noch reicherer Krystallisationen, mit denen man wiederum in gleicher Weise verfährt u. s. f. Eine auf die angegebene Weise 5 Mal auskrystallisirte zweifach-basisch salpetersaure Erbinerde scheint fast frei von Yttererde zu sein (Bahr und Bunsen).

Zu Seite 74.

Der durch kohlensaures Natron aus einer Lösung von Manganoxydul gefällte Niederschlag enthält nach dem Auswaschen noch Natron bis 2 Procent. Sobald daher die Menge des zu bestimmenden Mangans nicht gering ist, mufs man das Mangan als Schwefelmangan abscheiden, welches vollständig frei von Alkali zu erhalten ist.

Man setzt zu der mit Ammoniak neutralisirten kochend heifsen Lösung Schwefelammonium (10 CC.), kocht etwa 10 Minuten, läfst die Lösung um einige Grade sich abkühlen, setzt nochmals Schwefelammonium hinzu und filtrirt nach ¼ Stunde. Die Lösung filtrirt durch ein doppeltes Filter von gutem Papier schnell und nach einigen Minuten vollständig klar und ist dann frei von Mangan. Wird das Schwefelmangan auf die angegebene Weise aus einer Lösung gefällt, die wenig Ammoniaksalze, aber freies Ammoniak enthält, so ist es grün gefärbt. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen setzt sich der Niederschlag schneller ab. Derselbe enthält etwas Kalkerde und Magnesia, wenn diese in sehr grofser Menge vorhanden sind, aber weniger, als wenn man das Schwefelmangan bei gewöhnlicher Temperatur abscheidet.

Der durch Kochen mit Chlorwasser und essigsaurem Natron entstehende Niederschlag ist ebenfalls nicht frei von Alkali zu erhalten, und auch nicht frei von Kalkerde und besonders von Baryterde, falls diese vorhanden sind. Durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Schwefelammonium und Filtriren erhält man reines Schwefelmangan.

Digitized by Google

Zu Seite 99.

Die Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul vermittelst Zink gelingt am besten durch Erhitzen der nicht zu verdünnten mäfsig sauren Lösung in einem mit einem Trichter bedeckten Kolben. Ein Tropfen der Lösung darf mit einem Tropfen einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auf weifses Porcellan zusammengebracht sofort auch nicht die mindeste rothe Färbung mehr hervorbringen. Wendet man amalgamirtes Zink an, so bleibt die Lösung frei von Bleiflittern. Die Reduction geht aber sehr langsam vor sich, wenn man nicht das Zink auf ein Stück altes Platinblech legt. — Die Reduction durch schweflichte Säure gelingt leicht in einer verdünnten schwach sauren Lösung, nicht in einer concentrirten. Man versetzt die verdünnte Eisenoxydlösung (auf 0,5 Grm. Oxyd etwa 400 CC. Wasser) in einem geräumigen Kolben, auf welchen man einen kleinen Trichter stellt, mit schweflichter Säure, erwärmt langsam zum Kochen, bringt die Lösung nach etwa 20 Minuten zum lebhaften Sieden, um die überschüssige schweflichte Säure zu vertreiben, was man nach ½ Stunde sicher erreicht hat. Durch Zusatz der schweflichten Säure wird die Lösung von Eisenoxyd zuerst roth, sollte sie beim Erwärmen in nicht zu langer Zeit nicht farblos werden, so fügt man noch etwas schweflichte Säure hinzu. — Schwefelwasserstoff reducirt wie schweflichte Säure ebenfalls leichter in verdünnter und nur wenig saurer Lösung, aber doch schneller als schweflichte Säure. Den Ueberschufs vertreibt man durch Kochen, wie die schweflichte Säure. Der ausgeschiedene Schwefel wirkt nicht auf das übermangansaure Kali ein, falls er rein ist, enthält er aber auch nur geringe Mengen eines Schwefelmetalls, so werden diese mehr oder weniger vollständig mit dem Eisenoxydul oxydirt. Eisenchlorid wird leichter reducirt als schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenfluorid läfst sich durch schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff nicht vollständig reduciren, durch Zink nur langsam. Die Gegenwart geringer Mengen von Eisenoxyd läfst sich beim Vorhandensein von Fluorwasserstoffsäure nicht durch Rhodankalium nachweisen.

Beim Titriren mit übermangansaurem Kali läfst sich die durch einen geringen Ueberschufs desselben eintretende Färbung schärfer erkennen, wenn man der Eisenoxydullösung etwas Fluorwasserstoffsäure zusetzt, 3 CC. einer 40 pCt. Fluorwasserstoff enthaltenden Säure sind für 0,5 Grm. Eisenoxyd vollständig ausreichend; die von Eisenoxyd herrührende Färbung wird dadurch gänzlich fortgenommen. Die Zersetzung geht in diesem Falle schnell vor sich, auch wenn die Lösung nur sehr wenig sauer ist, es wirkt dann aber der absorbirte Sauerstoff in einem geringen Grade oxydirend, und es

kann sich schwer lösliches Kaliumeisenfluorid ausscheiden. Beides ist nicht der Fall bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure (0,5 Grm. auf 100 CC.) und bei Anwendung einer nicht zu concentrirten Lösung. Die käufliche Fluorwasserstoffsäure enthält meistens schweflichte Säure, man färbt sie durch übermangansaures Kali stark roth; die erste röthliche Färbung rührt von Manganfluorid her, welches in der starken Säure die schweflichte Säure nicht zersetzt. Von dieser stark rothen Säure verdünnt man 3 CC. mit etwa 30 CC. Wasser, entfärbt mit schweflichter Säure, und macht sie dann durch übermangansaures Kali eben sichtbar roth. Statt der Fluorwasserstoffsäure kann man auch die Auflösung von etwa 3 Grm. Fluorkalium in Wasser nehmen und etwas mehr Schwefelsäure anwenden.

Der Einflufs von Chloriden läfst sich vollständig beseitigen durch Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder Fluorkalium und von schwefelsaurem Kali oder auch schwefelsaurem Natron (schwefelsaures Ammoniumoxyd darf man nicht nehmen). Man verfährt dann zweckmäfsig auf folgende Weise. Die kalte Eisenoxydlösung versetzt man vorsichtig mit kohlensaurem Kali, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, läfst 10 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure, 4 Vol. Wasser) hinzufliefsen, fügt etwa 10 Grm. schwefelsaures Kali hinzu und reducirt mit schweflichter Säure in verdünnter Lösung oder mit amalgamirtem Zink und Platin in concentrirterer (100 CC.). Die durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlte Lösung bringt man in ein Becherglas, setzt die Auflösung von 3 Grm. Fluorkalium nebst 5 CC. der verdünnten Schwefelsäure hinzu, und läfst übermangansaures Kali zufliefsen, bis die wasserhelle Lösung eben sichtbar röthlich gefärbt ist.

Man erhält so scharfe Resultate, auch wenn 15 CC. 25 pCt. Chlorwasserstoff enthaltender Chlorwasserstoffsäure vorhanden waren. Durch Anwendung einer gröfseren Menge schwefelsauren Kali's und Fluorkaliums kann man übrigens auch gröfsere Mengen Chlorwasserstoffsäure unschädlich machen. — Wenn das destillirte Wasser etwas salpetrichte Säure enthält, so wird diese bei der Reduction selbst beseitigt. Man darf dann aber zum Ausspülen des Kolbens nur geringe Menge des Wassers anwenden. Die salpetrichte Säure kann man dadurch entfernen, dafs man zu 1 Liter Wasser etwa 10 CC. verdünnte Schwefelsäure setzt, es stark roth färbt und 12 Stunden stehen läfst. Man setzt dann vorsichtig schweflichte Säure hinzu, bis es hell und klar ist, und färbt es eben sichtbar durch übermangansaures Kali. — Bei genauen Bestimmungen ist ferner zu beachten, dafs aus einer Bürette bei langsamem Ausfliefsenlassen mehr Lösung abläuft als bei schnellem. Läfst man 50 CC. gleichmäfsig in 5 Minuten abtröpfeln, so bleiben etwa 0,06 CC.

Digitized by Google

weniger an den Wänden hängen, als wenn man diese 50 CC. in ½ Minute abfliefsen läfst und dann 4½ Minute wartet.

Die Bestimmung des Eisenoxyds kann durch unterschweflichtsaures Natron mit Hülfe von Jodkalium ausgeführt werden. Die nicht zu verdünnte und nur mäfsig saure Eisenoxydlösung befreit man durch 10 Minuten langes Kochen von Luft, setzt zu der erkalteten Flüfsigkeit Jodkalium (1 bis 3 Grm.) und nimmt das entstehende freie Jod, zuletzt nach Zusatz von etwas frisch gekochtem Stärkekleister, durch allmäligen Zusatz von unterschweflichtsaurem Natron fort. Nach 1 bis 2 Minuten färbt sich die Lösung durch sich ferner ausscheidendes Jod nur noch langsam wieder dunkler, man erhitzt sie dann bis auf 60° bis 70°, während man mit dem Zutröpfeln des unterschweflichtsauren Natrons fortfährt in dem Maafse, dafs die Lösung deutlich blau oder roth gefärbt bleibt. Ist die obige Temperatur erreicht, so nimmt man auch die letzte geringe Färbung vorsichtig weg. Aus der verbrauchten Menge unterschweflichtsauren Natrons kann die des Eisenoxyds berechnet werden.

Die Methode ist scharf, wenn die Lösung des unterschweflichtsauren Natrons ebenfalls luftfrei ist. Die Resultate sind dann unabhängig von der Menge vorhandener Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, von der Menge Chlornatriums oder hinzugefügten Jodkaliums, so wie von der Verdünnung. Bei Anwendung von lufthaltigem unterschweflichtsaurem Natron verbraucht man etwas mehr, und es ist deshalb zweckmäfsig, eine nicht zu verdünnte Lösung desselben anzuwenden. — Die Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul auf die angegebene Weise geht schneller vor sich bei Anwendung von viel Jodkalium, so wie bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, aber im ersteren Fall ist die Stärkereaction weniger schön, und in beiden Fällen ist der Einflufs des Sauerstoffs etwas bedeutender. Die Gegenwart von schwefelsauren Salzen verlangsamt die Reduction. — Wendet man eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron an, von welcher 1 CC. 8 Milligrm. Eisenoxyd entspricht, und sorgt man durch vorheriges Neutralisiren der Eisenoxydlösung dafür, dafs dieselbe nur etwa 2 CC. 20procentiger Chlorwasserstoffsäure enthält, so lassen sich 0,2 Grm. Eisenoxyd bis auf 0,5 Milligrm. genau bestimmen. — Durch Erhitzen einer Eisenoxydlösung mit Jodkalium in einem verschlossenen Raum (Mohr) erreicht man keine vollständige Zersetzung des Oxyds, da eine Eisenoxydullösung mit einer grofsen Menge Jodlösung zusammengebracht, schon nach einigen Minuten erhebliche Mengen von Eisenoxyd enthält, wenn nicht viel Schwefelsäure vorhanden ist. Andererseits bilden sich bei längerem Erwärmen auch erhebliche Mengen freies Jod bei Abwesenheit von Eisenoxyd, falls die Lösung nicht ganz neutral ist.

Digitized by Google

Nach **Oudemans** soll man der Eisenchloridlösung 2 CC. Chlorwasserstoffsäure, 30 Milligrm. Kupfervitriol und auf je 100 CC. 10 Milligrm. Rhodankalium zusetzen, hierauf unterschweflichtsaures Natron zufliefsen lassen, zuletzt etwas langsam, bis zur vollständigen Entfärbung, und endlich den Ueberschufs des letztern durch Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister ermitteln. Es ist hierbei zu bemerken, dafs auf diese Weise nicht alles Eisenoxyd reducirt wird, es bleiben gegen 5 Milligrm. Eisenoxyd. Die Entfärbung wird nur durch Verringerung des Eisenoxyds und der Rhodanwasserstoffsäure (durch Bildung von Kupferrhodanür) bewirkt. Die Reduction von Kupferoxyd verringert den Fehler etwas. Wenn bei Gegenwart gröfserer Mengen Eisenoxyd ein Fehler von $\frac{1}{50}$ zuzulassen ist, so ist die Methode anwendbar.

Fresenius hat ein Verfahren angegeben, Eisenoxyd durch **Zinnchlorür** maafsanalytisch zu bestimmen. Man erhitzt die chlorwasserstoffsaure Lösung des Eisenoxyds, welche nicht zu verdünnt sein darf, bis zum Kochen, und läfst dann aus einer Bürette eine chlorwasserstoffsaure Lösung von Zinnchlorür langsam zufliefsen und zuletzt zutröpfeln, bis die fortwährend im gelinden Sieden erhaltene Lösung farblos ist. Man kühlt sie ab, setzt etwas Stärkekleister hinzu und darauf Jodlösung, bis die blaue Färbung eintritt. Zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen der Jodlösung und der Zinnchlorürlösung läfst man zu einigen CC. der letztern nach Zusatz von Stärkekleister Jodlösung fliefsen, bis die blaue Farbe eintritt. Hiernach berechnet man die Menge des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs, welche von der verbrauchten Menge abgezogen wird. Da bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und ebenso von andern Chlorverbindungen in einer Zinnchlorürlösung die zum Hervorbringen der blauen Farbe nöthige Menge Jod sich um etwa $\frac{1}{10}$ verringern kann, so ist es nothwendig, zur Reduction des Eisenoxyds nur einen geringen Ueberschufs des Zinnchlorürs zufliefsen zu lassen. Bei vorsichtigem Operiren hat das keine Schwierigkeit. Die Concentration der Zinnlösung ermittelt man dadurch, dafs man eine Lösung, die eine genau bekannte Menge Eisenoxyd enthält, auf die angegebene Weise untersucht. 1 CC. Zinnchlorürlösung kann etwa 8 Milligrm. Eisenoxyd entsprechen. Ist das Eisen als Oxydul vorhanden, so erhitzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung zum Kochen, läfst vor und nach etwas chlorsaures Kali hineinfallen, bis sich deutlich Chlor entwickelt, und kocht bis zur Vertreibung des Chlors.

Man erhält nach diesem Verfahren gute Resultate, nur mufs die Eisenlösung vor Zusatz des Zinnchlorürs etwa 10 Minuten gekocht werden, um den absorbirten Sauerstoff auszutreiben. Die Lösung kann 4 pCt. und mehr Chlorwasserstoff enthalten, ist sie nicht hinreichend sauer, so kann, bevor die Eisenchloridfärbung verschwindet,

Digitized by Google

durch vorhandenes Zinnoxyd und Zinnoxydul eine bleibende gelbliche Färbung entstehen, ferner kann sich dann bei Zusatz von Stärkekleister ein Niederschlag bilden. Eine ganz vollständige Reduction des Eisenoxyds erreicht man übrigens nach dem Verfahren nicht, auch vor Zusatz des Jods enthält die Lösung etwas Eisenoxyd (0,4 Milligrm.). Der dadurch entstehende Fehler wird aber durch die Art der Titerstellung mehr oder weniger eliminirt.

Die Zinnchlorürlösung oxydirt sich allmälig durch den Sauerstoff der Luft. Man mufs sie deshalb in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahren, wenn man nicht bei jedesmaligem Gebrauche den Titer feststellen will. Fresenius läfst die Zinnchlorürlösung durch einen Heber mit Quetschhahn aus einer grofsen anfangs damit ganz gefüllten Flasche in die Bürette fliefsen. Die abfliefsende Lösung wird ersetzt durch Stickstoffgas, welches durch zwei u-förmige Röhren eingesaugt wird, von denen die erste Stückchen Phosphor, zwischen Asbest geschichtet, enthält, und die zweite Bimsteinstücke, getränkt mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure (S. 917). Nach Mohr soll eine Schicht Petroleum auf dem Zinnchlorür die Oxydation verhindern. Es ist das nicht der Fall, weil Petroleum Sauerstoff absorbirt. Bei einem spec. Gewicht von 0,8 ist der Absorptionscoefficient bei 17° C. 0,15.

Zu Seite 136.

Kocht man eine saure Auflösung von Nickeloxyd mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von Chlorwasser, so wird alles Nickel als Nickelsuperoxyd gefällt, welches sich gut filtriren läfst. Zieht man den Niederschlag nach dem Glühen in Wasserstoffgas mit Wasser aus und erhitzt nochmals in Wasserstoffgas, so erhält man metallisches Nickel, welches rein ist, wenn in der Lösung keine Substanzen vorhanden waren, die durch kohlensaures Natron und Chlorgas gefällt werden.

Zu Seite 138.

Das Schwefelnickel wird schneller gefällt, wenn man die nur sehr schwach essigsaure Lösung, nachdem sie mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, schnell zum Kochen erhitzt.

Zu Seite 147.

Bestimmung des Thalliums als schwefelsaures Thalliumoxyd. — Schwefelsaures Thalliumoxyd kann man längere Zeit bis ein wenig über seinen Schmelzpunkt (dunkelste Rothgluth) erhitzen,

Digitized by Google

ohne dafs sich etwas verflüchtigt, und es verliert bei dieser Temperatur langsam überschüssige Schwefelsäure. Steigert man die Temperatur, so sublimirt etwas an den Deckel und man bemerkt beim Oeffnen des Tiegels weifse Dämpfe. Die Talliumoxydsalze mit flüchtigen Säuren, wie auch Thalliumtrioxyd und Schwefelthallium können durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure in das neutrale schwefelsaure Thalliumoxyd übergeführt werden. Man nimmt die Niederschläge möglichst vom Filter, löst das Anhaftende in etwas warmer Salpetersäure auf, dampft in dem gewogenen Tiegel ein, fügt die Hauptmenge des Niederschlags hinzu, befeuchtet vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, wie oben angegeben ist.

Die Bestimmung des Thalliums als Thalliumtrioxyd läfst sich nur schwierig ohne Verlust wegen der Verflüchtigung von Thallium ausführen.

Bestimmung des Thalliums als Jodthallium. — Das Jodthallium ist in reinem Wasser wenig löslich (etwa 6 Milligrm. in 100 CC.), noch weniger in verdünntem Jodkalium, in Alkohol so wie in Ammoniak enthaltendem Wasser. Säuren vergröfsern die Löslichkeit. Es wird durch etwas überschüssiges Jodkalium gefällt, und mit Alkohol oder auch mit Ammoniak ausgewaschen auf einem bei etwa 110° getrockneten und gewogenen Filter. Bei dieser Temperatur ist es beständig.

Maafsanalytische Bestimmung des Thalliums. — Die Bestimmung des Thalliums durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bietet Schwierigkeiten, da die Uebermangansäure von Thalliumchlorid nur sehr langsam zu Manganoxydul reducirt wird, so dafs sich die Lösung durch Manganchlorid braun färbt. Wenn man sehr langsam das übermangansaure Kali bis zur bleibenden rothen Färbung hat zutröpfeln lassen, so kann man ganz allmälig unter stetem Umrühren eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bis zur vollständigen Entfärbung zufliefsen lassen, und dann sofort wieder übermangansaures Kali bis zur bleibenden Röthung. Es ist dann alles Thalliumoxyd in Thalliumtrioxyd übergeführt. Die dem zugesetzten Eisenoxydul entsprechende Menge übermangansaures Kali wird durch einen besonderen Versuch ermittelt. — Bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure tritt zwischen Thalliumoxyd und Uebermangansäure eine andere Zersetzung ein. Enthält eine Lösung Thalliumtrioxyd, so kann dieses wie das Eisenoxyd durch schweflichte Säure (S. 926) zu Thalliumoxyd reducirt werden.

Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird Thalliumoxyd in das Trioxyd übergeführt, welches durch Ammoniak aus der verdünnten Lösung gefällt werden kann. Löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, so läfst sich die Bestimmung des Thalliums dadurch ausführen, dafs man nach Zu-

satz einer reichlichen Menge von Jodkalium unterschweflichtsaures Natron zufliefsen läfst, bis der Niederschlag gelb ist, dann Stärkekleister zufügt und das überschüssige unterschweflichtsaure Natron durch eine Jodlösung schnell fortnimmt, bis eine grünliche oder bläuliche Farbe eintritt. Hierbei mufs man vorsichtig sein, weil die Endreaction lange nicht so deutlich eintritt, als bei Abwesenheit von Jodthallium.

Trennung des Thalliums von den Alkalien. — Man kann das Thallium durch Schwefelammonium als Schwefelthallium fällen, oder nach der Oxydation zu Trioxyd durch Ammoniak.

Trennung des Thalliums von den alkalischen Erden und der Magnesia. — Man kann das Trioxyd durch Ammoniak abscheiden, den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auflösen und nochmals fällen. Von der Kalkerde und Magnesia kann es durch Schwefelammonium getrennt werden.

Trennung des Thalliums von anderen Metallen. — Aus einer hinreichend sauren Auflösung kann man die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Schwefelmetalle dadurch abscheiden. Das Thallium bleibt gelöst. Vom Arsen, Antimon und Zinn kann es auf diese Weise nicht vollständig getrennt werden, da diese Schwefelmetalle Schwefelthallium enthalten. Den Niederschlag von Schwefelarsen behandelt man einige Male abwechselnd mit warmer Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, es ist dann das Thallium in der sauren Lösung und das Arsen in der alkalischen enthalten. Den Niederschlag von Schwefelantimon oder Schwefelzinn löst man in starker Chlorwasserstoffsäure auf und wiederholt das Fällen mit Schwefelwasserstoff. — Von den in Ammoniak löslichen Metalloxyden kann man das Thalliumtrioxyd durch Ammoniak trennen, wie das Eisenoxyd vom Nickel. — Von den in Ammoniak oder Kali unlöslichen Oxyden, wie Eisenoxyd, dadurch, dafs man mit Ammoniak fällt, den Niederschlag in wenig Salpetersäure löst, das Trioxyd durch schweflichte Säure reducirt, darauf das Eisenoxydul durch Salpetersäure oxydirt und nochmals mit Ammoniak fällt. Es bleibt dann Thalliumoxyd gelöst. Enthielt die Lösung schon alles Thallium als Oxyd, so ist dasselbe im ersten Filtrat enthalten. — Vom Mangan kann man das Trioxyd durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak trennen wie das Eisenoxyd, oder man kann aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelthallium abscheiden.

Zu Seite 153.

Der durch Schwefelwasserstoff aus einer Auflösung von Bleioxyd, die freie Chlorwasserstoffsäure enthält, gefällte Niederschlag enthält Chlorblei, welches auch durch Kochen mit Schwefelammonium nicht

Digitized by Google

zersetzt wird. Durch Erhitzen eines solchen Niederschlags mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas wird das meiste Chlorblei zersetzt; es verflüchtigt sich aber hierbei etwas Blei. Löst man einen solchen Niederschlag durch Erhitzen mit starker Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Lösung bis zur Trocknifs ab, löst das Chlorblei in einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron auf, und giefst diese Lösung nach dem Verdünnen unter Umrühren in starkes Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man einen Niederschlag von reinem Schwefelblei. Man kann auch die durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Lösung in einem geräumigen Tiegel abdampfen und das Chlorblei nach gelindem Erhitzen (200°) wägen.

Zu Seite 155.

Fällt man aus einer Auflösung, die Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd, so enthält dasselbe Chlorblei. Man mufs deshalb den Niederschlag vor dem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure tränken und diese verdampfen, wenn man nicht die ganze Lösung nach Zusatz der Schwefelsäure eingedampft und einige Zeit erhitzt hat, so dafs Schwefelsäure sich verflüchtigt.

Zu Seite 168.

Das Uranoxyd kann in einer Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch metallisches Zink in Uranoxydul übergeführt werden, welches sich wie Eisenoxydul durch übermangansaures Kali bestimmen läfst. Die Reduction geht aber langsamer vor sich, als die des Eisenoxyds (Belohoubek).

Zu Seite 177.

Statt das Kupfer durch Zink abzuscheiden, kann man es durch den elektrischen Strom fällen. Versetzt man die Lösung, welche Schwefelsäure aber nur wenig Chlorwasserstoffsäure enthalten kann, mit etwa $\frac{1}{6}$ Volumen Salpetersäure, so scheidet sich das Kupfer als eine feste Schicht auf blankes Platin ab (Luckow). Man kann in die in einem Becherglase befindliche klare Lösung ein Platinblech als positiven Pol bis auf den Boden einsenken, ein zweites gewogenes Platinblech als negativen Pol in die Mitte der Lösung bringen, so dafs es noch etwas herausragt, und zwei Zink-Platin-Elemente anwenden. Glaubt man das Kupfer ausgefällt, so füllt man etwas Wasser zu und beobachtet, ob sich auf der frisch benetzten Platinfläche noch Kupfer absetzt. Ist das nicht mehr der Fall, so zieht man das Blech, ohne den Strom zu unterbrechen, indem man von oben zu beiden Seiten desselben reines Wasser herunterfliefsen läfst,

Digitized by Google

langsam aus der Flüssigkeit, taucht es schnell noch einige Male in reines Wasser, spült es mit Alkohol ab und wägt es nach dem Trocknen.

Zu Seite 178.

Geringere Mengen Kupfer können bei Abwesenheit von Salpetersäure durch unterschweflichtsaures Natron und Jodkalium maafsanalytisch auf dieselbe Weise bestimmt werden, wie Eisenoxyd (S. 928). Da aber die Bildung von Kupferoxyd oder das Zerfallen desselben in Jodür und freies Jod noch langsamer vor sich geht, als beim Eisen, so mufs man die Lösung nicht zu verdünnt anwenden und länger bei etwa 70° erwärmen.

Weniger gut ist die Bestimmung des Kupfers durch Zusatz einer titrirten Lösung von Cyankalium zu der blauen ammoniakalischen Kupferoxydlösung, weil, abgesehen davon, dafs der Endpunkt der Reaction, die völlige Entfärbung, nicht scharf zu erkennen ist, die Menge des dazu nöthigen Cyankaliums zunimmt mit der Menge der vorhandenen Ammoniaksalze und des Ammoniaks, und abnimmt mit erhöhter Temperatur und verlängerter Dauer des Versuchs.

Zu Seite 196.

Wird eine Auflösung von freiem Jod zu einer sehr stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, so bildet sich Jodsilber und unterjodichte Säure, welche letztere der Lösung eine bräunliche Färbung und einen stechenden Geruch verleiht. Stärkekleister wird von einer solchen Lösung nicht gebläut. Eine concentrirtere Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt die Bildung von jodsaurem Silberoxyd. Es ergiebt sich hieraus, dafs die von H. Vogel angegebene Methode, das Silberoxyd in einer sauren Lösung nach Zusatz von salpetrichter Säure (mit $\frac{1}{1000}$ Eisenvitriol versetzter Salpetersäure) und Stärkekleister durch Hinzufügung einer titrirten Lösung von Jodkalium bis zum Eintritt der blauen Farbe zu bestimmen, genaue Resultate nicht geben kann.

Sehr geringe Mengen von Silber kann man in verdünnter Lösung nach Zusatz von Stärkekleister durch Hinzufügung einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium (Pisani hat zu gleichem Zwecke eine Lösung von Jodstärke angewendet) bis zur blauen Färbung ermitteln; man mufs dann die Concentration der Jodlösung durch Titriren einer geringen bekannten Menge Silberoxyd in verdünnter Lösung feststellen. Ist eine gröfsere Menge Silberoxyd vorhanden, so kann man zuerst durch eine titrirte Lösung von reinem Jodkalium nahezu ausfällen, und, ohne zu filtriren, den Rest durch die Jodlösung titriren.

Digitized by Google

Zu Seite 215.

Trennung des Iridiums vom Rhodium. — Man versetzt die concentrirte Lösung von Kaliumrhodium- und Kaliumiridiumsesquichlorid mit einem grofsen Ueberschufs von saurem schweflichtsaurem Natron. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich langsam in mehreren Tagen ein citronengelber amorpher Niederschlag ab, der ein Doppelsalz mit schweflichtsaurem Natron ist, und einen grofsen Theil des Rhodiums neben sehr wenig Iridium enthält. Durch Erwärmen der heller gelb gewordenen Lösung erhält man einen gelblich-weifsen Niederschlag, der schon mehr Iridium enthält. Nach dem Eindampfen des Filtrats bis auf ein sehr kleines Volumen erhält man Niederschläge, die fast frei von Rhodium sind und das Iridium enthalten. Die Mutterlauge enthält nur noch äufserst geringe Menge beider Metalle. Die gelben Niederschläge trägt man in kleinen Portionen in erhitzte concentrirte Schwefelsäure in einem Platintiegel ein, und erhitzt vorsichtig so lange, bis die überschüssige freie Schwefelsäure sich verflüchtigt hat, und saures schwefelsaures Natron gebildet ist. Bei dem Auskochen des Rückstandes mit Wasser löst sich das Iridium als schwefelsaures Salz mit tief chromgrüner Farbe auf, während schwefelsaures Rhodiumoxyd in Verbindung mit schwefelsaurem Natron als fleischrothes Doppelsalz zurückbleibt. Dasselbe setzt sich als schweres Pulver rasch zu Boden und mufs mit Wasser und Königswasser ausgekocht und durch Decantiren ausgewaschen werden. Es zerfällt beim Glühen in metallisches Rhodium und schwefelsaures Natron.

Die ersten durch schweflichtsaures Natron bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Niederschläge liefern das Rhodium sogleich sehr rein; die späteren Niederschläge ergeben kein fleischrothes, sondern ein etwas bräunliches Natrondoppelsalz, das noch etwas Iridium enthält. Man stellt aus diesen das Metall dar, führt dasselbe, nachdem man es mit 3 bis 4 Theilen entwässertem Chlorbaryum innig gemengt hat, durch Erhitzen in Chlorgas in das Sesquichlorid über, fällt aus der heifsen Lösung vorsichtig den Baryt mit Schwefelsäure, setzt Chlorkalium hinzu und stellt nochmals die Doppelsalze mit schweflichtsaurem Natron dar (Bunsen).

Zu Seite 248.

Das Auflösen der Platinmetalle in Zink gelingt besser, wenn man dieselben in die etwa 25fache Menge geschmolzenen Zinks, über welchem sich eine Schicht von Chlorzink befindet, einträgt und dann und wann mit einem Pfeifenstiel umrührt. Das Chlorzink reducirt

viele Oxyde und Chloride zu Metall und löst Zinkoxyd auf, so dafs das Zink unter dieser Schicht mit glänzender Oberfläche flüssig ist. Wenn das Chlorzink sich mit Zinkoxyd gesättigt hat, so erscheint auf dem metallischen Zink wieder die Oxydschicht, die aber verschwindet, wenn man etwas Salmiak aufstreut. Hebt man den Regulus, nachdem er eben erstarrt ist, aus der noch heifsflüssigen Chlorzinkschicht empor, und spült man ihn sammt dem Inhalt des Tiegels in einer Porcellanschale mit so viel Essigsäure ab, dafs alles basische Chlorzink gelöst wird, so bleiben die Substanzen, welche durch schmelzendes Chlorzink nicht zersetzt werden (Gebirgsarten), zurück. Die Operation kann in einem Porcellantiegel über einem Brenner ausgeführt werden.

Trägt man den granulirten Regulus in starke Chlorwasserstoffsäure ein, so wird das Zink rasch gelöst, und aus dem Rückstande kann durch Digeriren mit frischer Chlorwasserstoffsäure auch Blei und Kupfer aufgelöst werden. Das zurückbleibende Metallgemenge bildet ein feines staubiges schwarzes Pulver, dasselbe hat die Eigenschaft, bei mäfsigem Erhitzen mit Feuererscheinung schwach zu explodiren. Das geglühte erkaltete Pulver mit noch nicht explodirtem kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich eine Verpuffung des letzteren. Es entwickelt sich hierbei weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Wasserdampf (Bunsen).

Zu Seite 339.

Nur die Unterniobsäure ist eine reine Säure des Niobs, die als Niobsäure bezeichnete ist als ein Gemenge von Unterniobsäure und Tantalsäure zu betrachten, welche beiden Säuren sehr häufig gemeinschaftlich in der Natur vorkommen. Der Unterniobsäure kommt daher der Name Niobsäure zu. Die Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure wird durch Ueberführen der beiden Säuren in Kaliumnioboxyfluorid und Kaliumtantalfluorid bewirkt, wie dies Th. I., S. 846 angegeben ist (Marignac).

Zu Seite 362.

Die bisher für Vanadin gehaltene Substanz enthält noch Sauerstoff und zwar $\frac{2}{3}$ des in der Vanadinsäure enthaltenen, so dafs die Vanadinsäure, statt nach der Formel VO_3, nach der Formel VO_5 zusammengesetzt ist. Durch Behandeln einer stark schwefelsauren Lösung mit Zink geht die Farbe derselben durch grün, blaugrün, blau, grünlich blau, grün, grünlich violett und bläulich violett in violett über; die Lösung hält dann Vanadindioxyd, welches durch übermangansaures

Digitized by Google

Kali bestimmt werden kann (die widersprechende Angabe von Czudnowicz scheint irrig zu sein). Die Lösung des Dioxyds wirkt so stark reducirend, dafs sie Pflanzenfarben bleicht, und nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Durch Magnesium verliert die Vanadinsäure $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs, und durch schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff oder Oxalsäure $\frac{1}{3}$. Die erstere Lösung ist grün, die letztere blau.

Um die Vanadinsäure in löslichen Salzen zu bestimmen, fällt man die Lösung durch essigsaures Bleioxyd, wobei basisch vanadinsaures Bleioxyd entsteht, welches in kochendem Wasser, wie in verdünnter Essigsäure, ganz unlöslich ist. Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure auf, entfernt das Bleioxyd durch Schwefelsäure und bestimmt im Filtrate die Vanadinsäure durch Eindampfen. Das schwefelsaure Bleioxyd soll frei sein von Vanadinsäure (Roscoe).

Zu Seite 409.

Durch Erhitzen von arseniksaurem Silberoxyd unter Wasserstoffgas, mit oder ohne Schwefel, erhält man nicht reines Silber; der Rückstand enthält noch 1 bis 2 pCt. Arsenik.

Zu Seite 456.

Enthält eine Lösung nur Salze der Alkalien, so neutralisirt man sie vor dem Fällen mit Chlorbaryum möglichst vollständig, weil dann die entstehende schwefelsaure Baryterde weit weniger unrein ist, als bei Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure.

Zu Seite 581.

Die Zersetzung zwischen Jod und schweflichter Säure scheint nur dann unter alleiniger Bildung von Schwefelsäure vor sich zu gehen, wenn man die schweflichte Säure unter Umrühren in die Jodlösung fliefsen läfst. Fliefst die Jodlösung in die schweflichte Säure, so wird weniger Jodlösung verbraucht als im ersten Fall. Auch wenn man die schweflichte Säure doppelt so verdünnt anwendet, als Bunsen angegeben hat, und wenn man eine mögliche Verflüchtigung und den Einflufs von absorbirtem Sauerstoff beseitigt, beträgt die Differenz gegen 0,5 pCt., je nachdem man auf die eine oder die andere Weise verfährt. Das unterschweflichtsaure Natron ist deshalb zum Titriren von Jod der schweflichten Säure entschieden vorzuziehen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Register.

Aluminium.

Antimon.

Arsenik.

Digitized by Google

Baryum.

Beryllium.

Blei.

Digitized by Google

Bor.

Brom.

Cadmium.

Cäsium.

Digitized by Google

Calcium.

Cer.

Chlor.

Digitized by Google

Chrom.

Didym.

Eisen.

Digitized by Google

Erbium.

Fluor.

Gold.

Indium.

Jod.

Iridium.

Digitized by Google

Kalium.

Kiesel.

Digitized by Google

Kobalt.

Kohle.

Digitized by Google

Kupfer.

Lanthan.

Lithium.

Digitized by Google

Magnesium.

Mangan.

Molybdän.

Digitized by Google

Natrium.

Nickel.

Niob.

Digitized by Google

Osmium.

Palladium.

Phosphor.

Platin.

Digitized by Google

Quecksilber.

Rhodium.

Rubidium.

Ruthen.

Sauerstoff.

Digitized by Google

Schwefel.

Selen.

Silber.

Stickstoff.

Digitized by Google

Strontium.

Tantal.

Tellur.

Terbium.

Thallium.

Digitized by Google

Thorium.

Titan.

Uran.

Vanadin.

Wasserstoff.

Digitized by Google

Digitized by Google

Zinn.

Zirkonium.

Digitized by Google

Gedruckt bei A. W. Schade (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

YC 32761
QD75
R6
1867
v.2
Mining
Dept
303254

Digitized by Google